

SÉRIE D. I.

N° D'ORDRE : 49

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

**JEAN DES LIGNERIS**

Ingénieur Chimiste ENSCC

Licencié ès-Sciences

ÉTUDE DES SOLUTIONS COLLOÏDALES DE  
FERROCYANURE DE NICKEL

Soutenue le Octobre 1969 devant la commission d'examen

*Président :* M. AVAN

*Examineurs :*

M. HURÉ

M. KOHLMULLER

M. COUSSEINS



SÉRIE D. I.

N° D'ORDRE : 49

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

**JEAN DES LIGNERIS**

Ingénieur Chimiste ENSCC

Licencié ès-Sciences

ÉTUDE DES SOLUTIONS COLLOÏDALES DE  
FERROCYANURE DE NICKEL

Soutenue le Octobre 1969 devant la commission d'examen

*Président :* M. AVAN

*Examineurs :*

M. HURÉ

M. KOHLMULLER

M. COUSSEINS

THÈSE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

PRÉSENTÉE  
PAR  
M. [Name]  
DOCTEUR EN [Field]  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND



ET DE LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

PRÉSENTÉE  
PAR  
M. [Name]  
DOCTEUR EN [Field]  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

PERSONNEL FACULTE DES SCIENCES ANNEE SCOLAIRE 1968-1969

|                |                        |
|----------------|------------------------|
| Doyen          | : M. SAUREL Jean       |
| 1er Assesseur  | : M. KOHLMULLER Robert |
| 2ème Assesseur | : M. RAOULT Gaston     |

PROFESSEURS

|                              |                          |      |
|------------------------------|--------------------------|------|
| M. RAMBAUD René              | Chimie                   | T    |
| M. BLANC Eugène              | Mathématiques Pures      | T    |
| M. ROQUES Maurice            | Géologie                 | T    |
| M. LAPADU-HARGUES Pierre     | Minéralogie              | T    |
| M. LUTZ Hubert               | Biologie Animale         | T    |
| M. RAOULT Gaston             | Physique                 | T    |
| M. CHAMPAGNAT Paul           | Physiologie Végétale     | T    |
| M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain | Chimie                   | T.P. |
| M. AVAN Jean-Louis           | Physique Expérimentale   | T    |
| Mme HENNEQUIN Françoise      | Mathématiques Pures      | T    |
| Mlle BERTHET Ginette         | Physique                 | T.P. |
| M. LOISEAU Jean              | Botanique                | T    |
| M. COMBE René                | Physique                 | T.P. |
| M. DE PUYTORAC Pierre        | Zoologie                 | T    |
| Mme AVAN Madeleine           | Physique                 | T.P. |
| Mlle DONDON Marie-Louise     | Chimie Physique          | T.P. |
| M. DELOST Paul               | Physiologie Animale      | T.P. |
| M. SAUREL Jean               | Physique                 | T.P. |
| M. VIALARD André             | Chimie                   | T.P. |
| M. KOHLMULLER Robert         | Chimie Minérale          | T    |
| M. GUILLAUME Marcel          | Algèbre                  | T    |
| M. COMBE Jean                | Physique                 | T    |
| M. HENNEQUIN Paul            | Mathématiques Appliquées | T    |
| M. L'HERITIER Philippe       | Génétique                | T    |
| M. VESSIERE Roger            | Chimie Organique         | T    |

PROFESSEUR ASSOCIE

|                   |               |
|-------------------|---------------|
| M. ROCOS Pantelis | Mathématiques |
|-------------------|---------------|

.../...



|                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| M. PETERLONGO Jean-Marc        | Géologie            |
| M. BAILLAUD Lucien             | Botanique           |
| M. BATHIER Marcel              | Physique            |
| M <sup>le</sup> DUCHER Suzanne | Chimie              |
| M. FALGAS Maurice              | Mathématiques Pures |
| M. ROCHE Jean                  | Physique (I.U.T.)   |
| M. MARTINET Pierre             | Chimie              |
| M. MAISONNEUVE Jacques         | Géologie            |
| M. CAPESTANT Michel            | Chimie              |
| M. LENOIR Marcel               | Mathématiques Pures |
| M. THOMAS Jean                 | Physique            |
| M. BERNARD Maurice             | Physique            |

#### MAITRES DE CONFERENCES

|                                     |                           |
|-------------------------------------|---------------------------|
| M. ISABELLE Didier                  | Physique                  |
| M. CAUBERE Paul                     | Chimie                    |
| M. SOULAGE René                     | Géophysique générale      |
| M. DUFAYS Jean-Pierre               | Zoologie                  |
| M. BADRIKIAN Albert                 | Mathématiques Appliquées  |
| M. COURDURoux Jean-Claude           | Botanique                 |
| M. ARIAUD François                  | Mathématiques Pures       |
| M. GRAIN Jean                       | Zoologie                  |
| M <sup>me</sup> BESSERRE Anne-Marie | Mathématiques Pures       |
| M. JEAN Claude                      | Physiologie Animale       |
| M. MIGNOT Jean-Pierre               | Zoologie                  |
| M. VELLE G.                         | Psycho-physiologie        |
| M. COUSSEINS Jean-Claude            | Chimie                    |
| M. LEMAIRE Jacques                  | Chimie                    |
| M. LEVY                             | Génie électrique (I.U.T.) |
| M. PRORIOU                          | Génie électrique (I.U.T.) |

#### CHARGES D'ENSEIGNEMENT

|                        |                           |
|------------------------|---------------------------|
| M. CHADEYRAS Marcel    | Mathématiques Pures       |
| M. BOILLAT Guy         | Mathématiques Pures       |
| M. THANH PHONG         | Mathématiques Pures       |
| M. ROCHE Guy           | Génie électrique (I.U.T.) |
| M. SCHMETTERER Léopold | Mathématiques Appliquées  |

#### ATTACHEE PRINCIPALE

M<sup>me</sup> CHOPART Marie-Louise



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546617\\_0029](https://archive.org/details/IA41546617_0029)

A mon Maître

Monsieur le Professeur K O H L M U L L E R



A MES PARENTS

A MA FEMME



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle, sous la direction de Monsieur le Professeur KOHL-ULLER.

Que mon maître veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour la grande bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire, et les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Monsieur AVAN, Monsieur COUSSEINS, Professeurs à la Faculté des Sciences de Clermont - Ferrand, Monsieur HURE, chef du Service d'Analyse et de Chimie Appliquée au Commissariat à l'Energie Atomique, m'ont fait le grand honneur de faire partie du jury de cette thèse. Je les prie de bien vouloir agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent au Commissariat à l'Energie Atomique, qui m'a permis d'accomplir ce travail dans les meilleures conditions.

J'exprime également ma reconnaissance aux Ingénieurs M. POTIER, M. AROD et M. CHAUVET, de la Section d'études et de traitement des effluents et des minerais, du Centre d'études Nucléaires de Cadarache.

Je remercie tous mes camarades de laboratoire pour l'esprit d'entraide dont ils ont fait preuve.



# P L A N

=====

## INTRODUCTION

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| I - PHENOMENE COLLOÏDAL                                        | 3  |
| I - 1) Origine de la charge électrique des micelles            | 4  |
| I - 2) Couche électrique double. Potentiel électrocinétique    | 5  |
| a) Couche diffuse                                              | 6  |
| b) Relation entre la mobilité et le potentiel électrocinétique | 7  |
| c) Mesure pratique de la mobilité u                            | 8  |
| I - 3) Mécanisme de floculation                                | 9  |
| I - 4) Propriétés optiques des solutions colloïdales           | 15 |
| a) Première loi de RAYLEIGH                                    | 16 |
| b) Deuxième loi de RAYLEIGH                                    | 16 |
| c) Effet TYNDALL                                               | 17 |
| d) Ultramicroscopie                                            | 17 |
| I - 5) Autres propriétés des solutions colloïdales             | 18 |
| II - GENERALITES SUR LES FERROCYANURES METALLIQUES             | 19 |
| II- 1) Ferrocyanure de nickel                                  | 19 |
| II- 2) Ferrocyanure de cobalt                                  | 21 |
| II- 3) Autres ferrocyanures                                    | 22 |



|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III - METHODES EXPERIMENTALES                                                      | 26 |
| III - 1) Mesures optiques                                                          | 26 |
| a) Turbidimétrie                                                                   | 26 |
| b) Néphélométrie (Photo-Gonio<br>diffusomètre)                                     | 27 |
| III - 2) Mesures physico-chimiques                                                 | 30 |
| a) Potentiométrie                                                                  | 31 |
| b) Conductimétrie                                                                  | 32 |
| c) PH mètre                                                                        | 32 |
| d) Mesure de potentiel zéta                                                        | 33 |
| III - 3) Mesures radiométriques                                                    | 36 |
| III - 4) Ultrafiltration                                                           | 39 |
| III - 5) Analyse chimique quantitative<br>des composés                             | 40 |
| III-5-1) Séparation et lavage                                                      | 40 |
| III-5-2) Décomposition des ferrocyanures<br>métalliques en leurs éléments          | 40 |
| a) Dosage de $Ni^{++}$ ou $Co^{++}$                                                | 40 |
| b) Dosage de l'ion ferrocyanure                                                    | 41 |
| c) Dosage du potassium                                                             | 41 |
| d) Dosage de l'ion sulfate                                                         | 41 |
| III-5-3) Dosage de l'eau du précipité<br>sec. Thermogravimétrie                    | 42 |
| III-5-4) Analyse radiocristallographique                                           | 42 |
| IV - RESULTATS OBTENUS                                                             | 43 |
| IV - 1) Etude de la formation et de la<br>composition du ferrocyanure de<br>nickel | 43 |



|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV-1-1) Domaine d'existence de la<br>réaction                                       | 45 |
| a) Influence du PH d'origine                                                        | 45 |
| b) Influence de la concentration<br>des réactifs                                    | 47 |
| c) Ordre d'addition des réactifs                                                    | 47 |
| IV-1-2) Etude de la réaction Ferrocyanure -<br>nickel                               | 49 |
| 1) Mesure de conductivité                                                           | 49 |
| 2) Mesure de potentiel zéta<br>et de potentiométrie                                 | 50 |
| 3) Dosage d'excès de réactifs<br>(surnageant)                                       | 50 |
| IV-1-3) Etude de la composition du<br>Ferrocyanure de nickel                        | 52 |
| A) Dosage de nickel ( $R_{Ni}$ ) <sub>pr</sub>                                      | 53 |
| B) Dosage du potassium                                                              | 54 |
| a) dosage du potassium total                                                        | 55 |
| b) Dosage du potassium<br>échangeable                                               | 56 |
| c) Détermination du maximum de<br>potassium échangeable                             | 57 |
| d) Détermination de la part<br>d'adsorption lors d'un<br>échange ionique            | 57 |
| C) Essai de détermination des formules<br>des composés de ferrocyanure de<br>nickel | 58 |
| D) Etude radiocristallographique                                                    | 61 |



|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| E) Thermogravimétrie                                                               | 62 |
| IV-1-4) Mécanisme de réaction                                                      | 63 |
| IV - 2) Etude de quelques suspensions colloïdales<br>de ferrocyanure de nickel     | 66 |
| IV-2-1) Détermination d'une solution<br>colloïdale stable                          | 66 |
| IV-2-2) Etude de la floculation de la<br>solution 40 - 12,5                        | 68 |
| IV-2-3) Etude et préparation de la solution<br>colloïdale $(R_{Ni})_{init} = 1,50$ | 72 |
| IV-2-4) Phénomènes de floculation                                                  | 75 |
| V - <u>CONCLUSION</u>                                                              | 79 |



# I N T R O D U C T I O N

=====

La chimie colloïdale est maintenant centenaire, née en 1861, avec un mémoire de GRAHAM. Ce n'est seulement qu'à partir de 1900, que les études de chimie colloïdale se sont multipliées et qu'une science des colloïdes a commencé à se constituer. Depuis de très nombreux ouvrages ont été édités, et les résultats exprimés ont été des plus divers et des plus contestés. Néanmoins, nous retrouverons un certain nombre de phénomènes généraux que nous décrirons rapidement en nous référant à quelques ouvrages récents [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] .

D'une manière générale, les solutions colloïdales sont constituées par une suspension dans un liquide de particules ou micelles dont les dimensions sont inférieures au micron.

De très nombreuses réactions chimiques conduisent à la formation de fines particules insolubles chargées électriquement, ce qui interdit pratiquement toute floculation.

Parmi tous les composés susceptibles de former des solutions colloïdales, le ferrocyanure de nickel a été relativement peu étudié. On s'est en général contenté de le comparer à d'autres ferrocyanures métalliques. Ces ferrocyanures, dont celui de nickel, sont préparés par réaction en milieu aqueux entre  $K_4 Fe (CN)_6$  et le sulfate ou nitrate métallique.

De la bibliographie, qui sera détaillée plus loin, il ressort que les micelles obtenues s'apparentent soit à des sels doubles, soit à des phases non stoechiométriques par formation de solution solide d'insertion dont les compositions varient en fonction des conditions opératoires.



Le mécanisme de formation de ces micelles, leur composition, l'origine de leurs charges électriques, sont autant de problèmes dont la solution permet de comprendre le phénomène colloïdal.

Notre travail consistera à essayer de résoudre, partie ou totalité de ces problèmes, dans le cas des solutions colloïdales de ferrocyanure de nickel.

Après un premier chapitre où le phénomène colloïdal lui-même sera décrit, nous exposerons plus en détail ce que l'on connaît des ferrocyanures métalliques. Viendra ensuite un troisième chapitre où seront décrites les méthodes expérimentales utilisées.

Les résultats obtenus ainsi qu'un essai d'interprétation termineront cette étude.



## I - PHENOMENE COLLOÏDAL

=====

Les solutions colloïdales ou sols, renferment des corps dispersés à l'état de fines particules appelées micelles, dont les dimensions sont comprises entre celles des grosses molécules et celles des plus petits granules décelables dans une suspension à l'aide d'un microscope. Le diamètre des micelles varie à peu près de  $0,003 \mu$  à  $0,2 \mu$ .

Sous le nom de solution colloïdale, on rassemble des systèmes fort différents du point de vue de leur structure micellaire. Ces systèmes peuvent être classés en trois catégories :

- Les colloïdes macromoléculaires pouvant comporter différentes fonctions leur conférant une plus ou moins grande attraction avec le solvant (Lyophile ou lyophobe)

- Les colloïdes obtenus par pulvérisation mécanique.

- Les colloïdes micellaires, agrégation d'une multitude de particules élémentaires ayant adsorbé des ions peptisants.

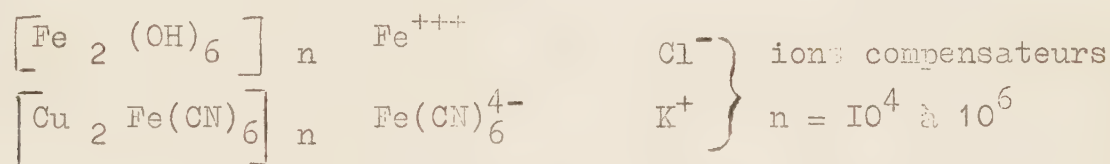
Ce dernier cas est celui des colloïdes minéraux et particulièrement celui du ferrocyanure de nickel ; nous l'étudierons donc du point de vue théorique et pratique.

La caractéristique principale de toutes ces particules colloïdales est leur charge électrique qui les maintient en suspension par répulsion électrostatique.



## I - 1 Origine de la charge électrique des micelles

Historiquement, deux tendances qu'on peut appeler physique et chimique ont essayé de rendre compte de la charge des micelles colloïdales. La tendance physique admet une adsorption des ions de l'électrolyte (pentisant). La tendance chimique admet une dissociation en ions du colloïde lui-même, donnant des ions ordinaires normaux et un ion colloïdal anormalement gros, et portant un grand nombre de charges élémentaires. Ce dernier point de vue est celui de DUCLAUX (4) et MALFITANO. Dans son livre "Elektrochemie der Kolloide", PAULI a repris le point de vue chimique et a essayé de l'étendre à tous les colloïdes. Selon lui, la micelle porte un complexe "ionogène", et sa détermination est difficile. D'après DUCLAUX, un sol ferrique positif ou un sol de ferrocyanure de cuivre négatif aurait la forme suivante :



A coté du complexe ionogène qui donne naissance à la charge, il existe une partie neutre pratiquement non dissociée qui constitue la partie la plus importante du colloïde. C'est à elle qu'est attaché le complexe ionogène.

L'opinion de DUCLAUX et PAULI n'est pas adoptée par tous les auteurs. H.R. KRUYT (1) en 1935, VERWEY et OVERBEEK (10) ont montré que l'adsorption des ions serait en accord avec la formation d'une couche double à l'interface granule-solution. Il semble donc que les colloïdes peuvent se diviser en deux classes :

1° - La particule est insoluble, la charge est due à une adsorption d'ions.



2° - La particule est ionisable et la charge résulte de cette ionisation. Le terme d'électrolyte colloïdal peut être réservé à cette deuxième catégorie.

## I - 2 Couche électrique double - Potentiel electrocinétique

Quelle que soit son origine, la particule micellaire attire des petits ions de signe contraire dissous dans la solution (ions antagonistes ou contre-ions). Il se forme une couche double électrique qui joue un rôle capital dans les phénomènes électro-cinétiques.

Le premier modèle de couche électrique double fut proposé par HELMHOLTZ en 1879 qui admet que, au contact d'un liquide et d'une paroi en verre, il se forme une double couche électrique. Il assimile cette double couche à un condensateur plan de très faible épaisseur dont les densités des charges électriques sont identiques en valeur absolue pour les deux couches. GOUY (1910), puis STERN (1925), montrent que les ions antagonistes forment une couche diffuse suivant un équilibre déterminé par les forces coulombiennes qui tendent à concentrer les ions contre la paroi solide, et l'agitation thermique qui tend au contraire à les disperser. Cette couche diffuse de signe opposé à celle de l'ion micellaire a une épaisseur pouvant atteindre plusieurs centaines d'Angströms.

Le modèle généralement adopté aujourd'hui est schématisé sur la figure 1.

Sur la paroi rigide S est fixé la première couche d'Helmholtz que nous allons supposer négative. A son voisinage, se concentrent les ions antagonistes positifs. La densité de charge positive décroît lorsque l'on s'éloigne de S pour s'annuler au sein du liquide. L'étude de la solvatation des micelles,



l'analyse des frottements d'un liquide contre un solide ... font conclure à l'existence d'un feuillet liquide énergiquement fixé sur la paroi solide et dont l'épaisseur  $\delta$  est de l'ordre de un à quelques Angströms. Au cours des phénomènes d'électrophorèse ou d'électro-osmose, le feuillet et les ions qu'il contient demeurent solidaires du solide. La micelle entourée de son feuillet constitue l'entité cinétique. Ce feuillet peut s'identifier à la partie solvatée de la micelle.

La courbe (figure 2) est obtenue en portant en abscisses les distances  $x$  à partir de la paroi, et en ordonnées les potentiels électriques correspondants.

La traversée du film du liquide d'épaisseur  $\delta$  correspond à une brusque variation  $V_A - V_B$  du potentiel. Cette variation est beaucoup plus lente de B à C après avoir traversée la couche diffuse.

La différence de potentiel  $V_B - V_C = \zeta$ , appelée potentiel zéta ou potentiel électrocinétique, est celui qui est mesuré au cours d'une électrophorèse, et correspond aux contre-ions mobiles.

La différence de potentiel  $V_A - V_C = \mathcal{E}$ , est le potentiel de NERNST, le classique potentiel thermodynamique, mesuré par l'activité des ions : c'est la différence de potentiel entre la paroi solide de la micelle, et le sein du milieu suspendant.

#### a) Couche diffuse ou couche de GOUY

On a cherché la loi de distribution des ions de la couche diffuse en fonction de leur distance à la micelle. Considérons une micelle sphérique (figure 3) entourée de son feuillet et de sa couche diffuse. DEBYE et HUCKEL ont déterminé cette distribution par la formule de BOLTZMANN. Ils déterminent un rayon équivalent  $R$  de l'atmosphère ionique entourant la micelle, fonction inverse de la force ionique  $\mu$  du milieu.



$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

m molarité de la solution

z nombre de charges élémentaires

Ceci signifie que lorsque la force ionique augmente, R diminue et il s'ensuit une compression de l'atmosphère ionique. Le potentiel zéta diminue ce qui correspond à un abaissement de la stabilité du sol.

b) Relation entre la mobilité et le potentiel électrocinétique.

Sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$ , la micelle se déplace avec une vitesse  $\vec{v}$  proportionnelle au champ :

$$\vec{v} = u \vec{E}$$

La mobilité électrophorétique est la grandeur  $v = u$  de la vitesse micellaire dans un champ unité ( $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  par  $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Les mobilités des micelles colloïdales sont sensiblement les mêmes que celles des ions d'électrolytes courants. Ceci s'explique par la polyvalence des gros ions colloïdaux et la faible valence des petits ions.

HELMHOLTZ puis SMOLUCHOWSKI utilisent le fait que l'électrophorèse peut être considérée comme le phénomène inverse de l'électro-osmose. Cette dernière s'observe lorsque, le solide étant maintenu immobile, le liquide en contact avec lui se déplace sous l'influence d'un champ électrique. En conséquence, puisque seules comptent, dans le calcul, les vitesses relatives du solide et du liquide, la vitesse d'électrophorèse est aussi donnée par la formule correspondant à la vitesse d'électro osmose.

DEBYE et HUCKEL ont étendu leur théorie des électrolytes forts au cas des solutions colloïdales. Ils arrivent ainsi à une



formule de même forme que précédemment :

$$u = \frac{v}{E} = K \frac{\epsilon \zeta}{\eta}$$

constante dielectrique et viscosité du liquide à l'interieur de la couche double.

différence de potentiel électrocinétique

La formule adoptée par tous les auteurs, est finalement :

$$u = \frac{K \zeta \epsilon}{\eta}$$

Le coefficient numérique K dépend de la forme des particules :

- micelles cylindriques :  $K = 1/4 \pi$
- micelles sphériques :  $K = 1/6 \pi$

La viscosité et la constante dielectrique sont fonctions de la température, en conséquence, pour une température donnée la mobilité électrophorétique est directement proportionnelle au potentiel électrocinétique  $\zeta$  et indépendante de la charge de la micelle.

### c) Mesure pratique de la mobilité $\mu$

Les méthodes employées jusqu'à ces dernières années n'ont jamais donné entière satisfaction. En effet, lorsque les particules en suspension se déplacent dans un champ électrique, elles entraînent le même volume de solution et engendrent ainsi un courant du liquide. On a essayé par divers moyens de supprimer ce mouvement ou de le réduire. Il s'agit de mesurer la vitesse des particules par rapport à un point fixe et non dans un milieu mobile. Tous les auteurs admettent d'autre part la théorie d'HELMHOLTZ sur l'existence d'une couche double à la limite verre ou paroi de la cellule et liquide. Le verre est chargé négativement, le liquide positivement. Celui ci tend donc à se déplacer



vers la cathode. Puisque la cellule est fermée, le liquide, qui coule le long de la paroi, doit revenir par le centre de la cellule. Il doit donc exister une certaine couche où le liquide est en repos. (voir figure 14 et 14 bis). Tous les théoriciens ont essayé de trouver cette couche. FAXEN, parmi de nombreux auteurs, nous donne une des nombreuses formules pour laquelle

$$V = 0 \quad \text{si } r = a\sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$V = C \left( r^2 - \frac{a^2}{2} \right)$$

a rayon du tube

r distance à l'axe du cylindre

C constante déterminée par la valeur de

On a ainsi déterminé le lieu géométrique des points fixes de la solution. Sur ce lieu géométrique, les particules ont leur vitesse réelle. Dans le cas d'une cellule dont le tube a une forme cylindrique, ce lieu géométrique est constitué par l'enveloppe latérale d'un cylindre coaxial.

L'application de cette théorie n'a pas donné immédiatement les résultats escomptés.

### I - 3 Mécanisme de floculation

La floculation consiste à agglomérer les particules colloïdales. Cette agglomération ne peut se faire que si les forces de répulsion électrostatiques sont négligeables. Nous allons montrer schématiquement le mécanisme logique de floculation d'après ce que nous savons du modèle électrique de la particule, (figure 3).

Soit une particule quelconque (figure 3 - a) de potentiel  $\zeta_1$ , en suspension dans une solution aqueuse de force ionique  $\mu_1$ .



Le noyau ayant adsorbé des ions négatifs est entouré d'une couche diffuse d'ions positifs. L'ensemble se comporte comme une sphère de rayon ionique équivalent égal à  $R_1$ . Ajoutons un cation de valence  $n$  (figure 3 - b) ; la force ionique  $\mu_2$  sera plus grande que  $\mu_1$ , car la concentration en ions a augmenté. La diffusion des contre - ions diminue lorsque la force ionique du milieu augmente. La charge du noyau restant identique, il y a donc une force d'attraction relativement plus grande et par suite, le rayon équivalent diminue :  $R_2 < R_1$

Nous pouvons déjà faire quelques considérations sur la manière de diminuer le rayon ionique équivalent :

- diminution du phénomène de diffusion par addition d'ions de valence quelconque.

- augmentation de l'attraction noyau - contre ions, si les ions ajoutés ont une valence  $n \geq n_1$ ,  $n_1$  étant la valence du contre - ion. En effet, les ions occupent sensiblement un même volume et un ion à valence élevée sera plus attiré qu'un ion monovalent. La compression de la couche double sera due principalement à une diminution d'une part du volume des contre - ions (  $\frac{n}{n_1}$  fois moins nombreux ) et, d'autre part de la distance noyau - contre-ions : attraction plus forte.

Donc, si  $\mu_2 > \mu_1$ , quel que soit l'ion ajouté  $\zeta_2 < \zeta_1$  donc  $R_2 < R_1$ .

Pour un rayon équivalent  $R$  grand, les particules se repoussent : la suspension est stable.

En diminuant  $R$ , on atteint une valeur cinétique  $R_{cr}$  à partir de laquelle les particules peuvent s'agglomérer. C'est le début de la floculation.

Si l'on peut atteindre un rayon  $R_0$ , tel que  $\zeta = 0$ , ce sera le cas de la floculation idéale.



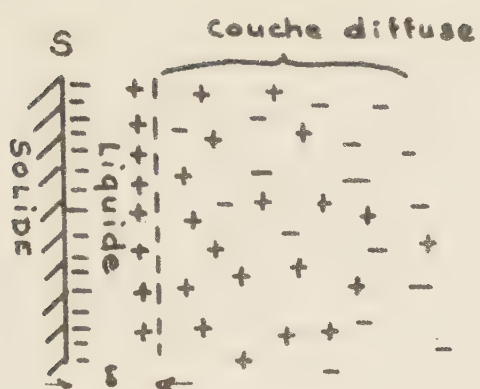


figure 1

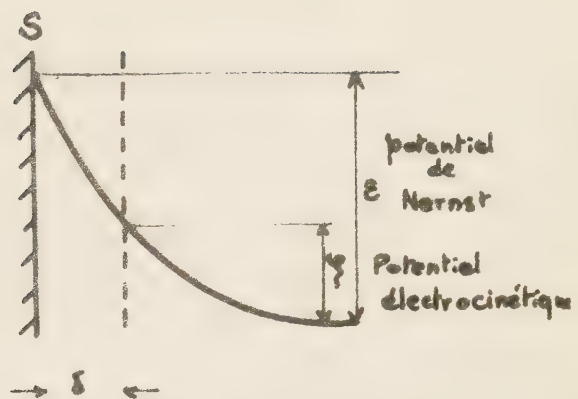


figure 2

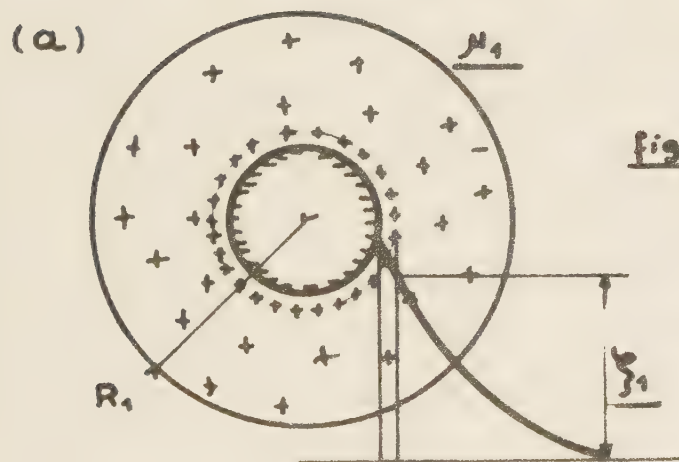


figure 3

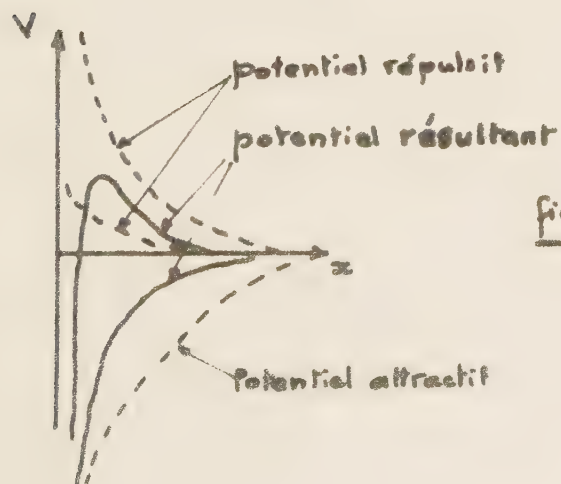
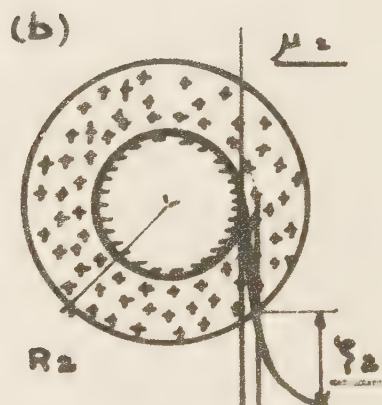


figure 4



Dés 1882, SCHULTZE et FREUNDLIEH (1903) étudient l'action des sels minéraux sur des solutions colloïdales. Il en ressort une loi de SCHULTZE - HARDY que l'on peut énoncer :

1/ L'action floculante d'un sel vis à vis d'un colloïde électrolytique est déterminée par l'ion de signe contraire à celui de l'ion colloïdal.

2/ Cet ion est d'autant plus actif que sa valence est plus élevée. WHETHAM a voulu donner une forme mathématique à cette deuxième règle en disant que les pouvoirs floculants des ions de valence 1, 2, 3 ... n étaient entre eux comme  $n$ ,  $n^2$ ,  $n^3$  ...  $n^n$ . Cette relation n'est pas générale.

Nous remarquerons qu'il suffit d'une très faible quantité de sel pour faire floculer entièrement des particules colloïdales (rapport  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$ ). PAULI et DUCLAUX expliquent ceci par une véritable réaction chimique entre la partie active du colloïde et le réactif électrolytique, formant un sel insoluble ou un composé non ionisé. La partie inerte du colloïde (majeure partie de la suspension) ne participe pas au phénomène.

D'autre part, POWIS introduit la notion de potentiel électrocinétique critique  $\zeta'_{cr}$ , valeur au dessous de laquelle le sol flocule et au dessus de laquelle il reste stable. ANDUBERT considère que ce potentiel est une grandeur caractéristique d'un système colloïdal, l'expérience montre que la floculation par des ions mono, bi ou trivalents a lieu pour un même  $\zeta'_{cr}$ .

VERWEY et OVERBEEK ont étudié l'interaction des couches doubles de deux particules en déterminant leurs potentiels attractifs et répulsifs, (figure 4), en fonction de leur distance. D'après ces courbes, on peut déduire :

1°) Pour de faibles valeurs de la différence de potentiel entre les deux phases, le potentiel attractif de VAN DER WAALS paraît prévaloir, quelle que soit la distance entre les particules, ce qui entraîne une floculation du système.



2°) Pour des valeurs grandes du potentiel électrocinétique la répulsion prédomine et prévient l'agglomération (sols stables).

3°) La théorie montre l'influence de la concentration d'un électrolyte ajouté au système. Lorsque cette concentration s'élève, la charge se condense autour des particules et le champ répulsif tombe à l'intérieur de la sphère attractive des forces de VAN DER WAALS. Pour une concentration suffisamment forte le potentiel répulsif est insuffisant pour prévenir l'agglomération. Cette explication semblerait confirmer les concentrations caractéristiques de floculation (énoncées par WHETHAM) et les valeurs de potentiel zéta critique à partir de laquelle il peut y avoir floculation.

La floculation pourrait donc s'expliquer par deux phénomènes :

1°) Augmentation de la force ionique du milieu par addition d'ions de valence  $n$  qui tendent à compenser la couche double en abaissant le potentiel zéta.

2°) Neutralisation des charges par réaction chimique en formant un composé insoluble ou non ionisable.

Nous verrons, dans l'étude des solutions collédales de ferrocyanure de nickel, que nous rencontrerons ces deux types de phénomène suivant la nature des particules en suspension.

#### a) Zones de floculation

La floculation peut se produire pour différentes concentrations de réactifs. Pour plus de simplicité, nous allons donner l'exemple d'un colloïde négatif  $A^-$  auquel nous ajoutons progressivement un cation positif tel que l'aluminium (qui forme un colloïde positif, car il ne peut être sous forme ionique qu'à des PH très acides).



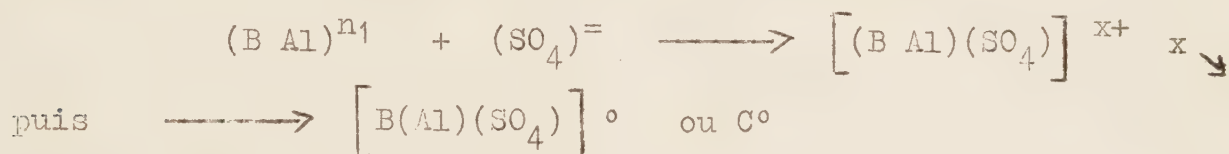
D'après la figure 5, le potentiel zéta de A (ou Z.P) va diminuer plus ou moins rapidement jusqu'à une valeur de potentiel zéta nul, au point B°. Nous avons donc le schéma suivant (étant bien entendu qu'il ne s'agit pas de réactions stœchiométriques) :



La réaction va se poursuivre par une adsorption :



Pour  $n = n_1$ , l'adsorption sera maximum (formation de mono-couche). Ce colloïde positif se trouvera dans une solution contenant des anions tels que  $SO_4^{=}$  qui tendent à le neutraliser



Le cycle peut encore continuer :



Ce phénomène a bien été mis en évidence. Néanmoins, si la concentration en réactif pour la première floculation (point B°) est relativement peu importante, la concentration correspondant à la deuxième floculation (point C°) peut être extrêmement grand. Les ions se trouvant en solution au cours de cette deuxième floculation n'ont finalement qu'une très faible activité par rapport à la première, d'autant plus que l'électrolyte ajouté a une dissymétrie plus prononcée (cas de  $Al(NO_3)_3$  par rapport à  $AlPO_4$ ).

D'après ce que nous savons des colloïdes, il paraît donc très difficile de donner une formule exacte de la composition des particules. En effet, la majeure partie est constituée d'un granule G amorphe et d'une partie ionogène. Suivant le milieu



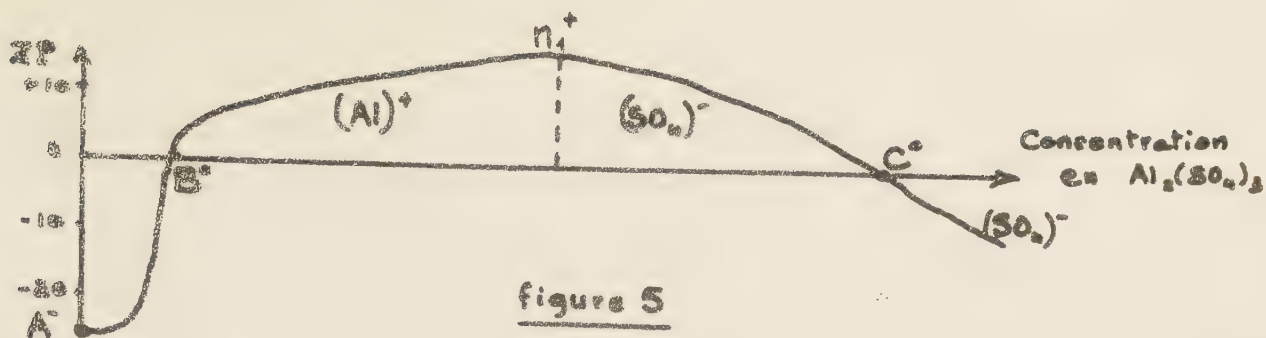


figure 5

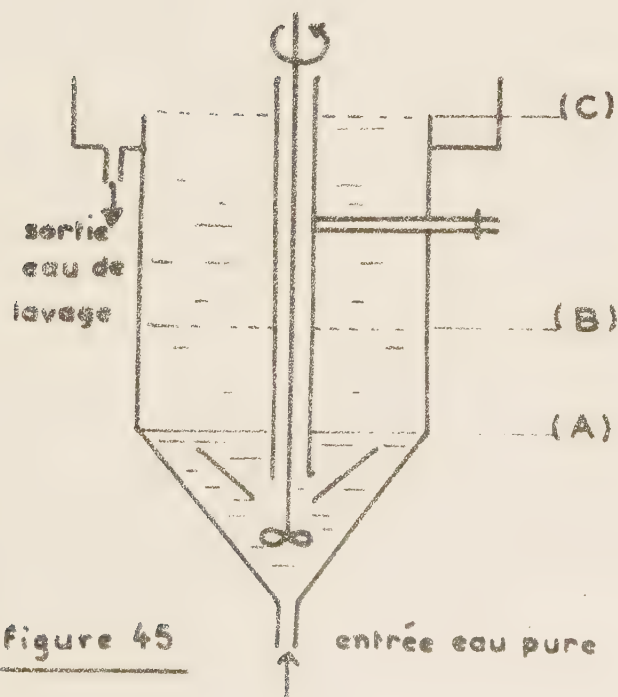
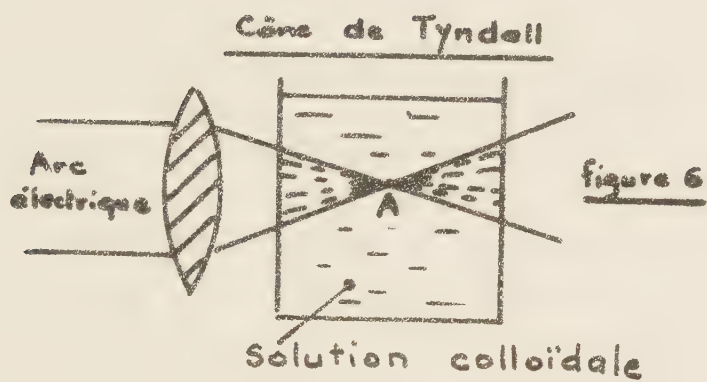
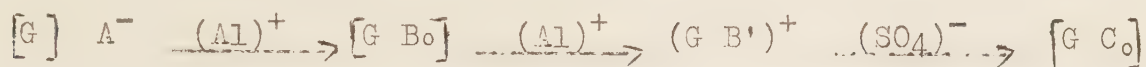


Figure 45



intermicellaire considéré (force ionique, PH ...) ce granule sera lié à un groupe ionogène variable.



Une formule de particules en suspension devrait être accompagnée de toutes les caractéristiques de cette solution. MALFITANO définit la particule comme un " complexe des complexes ", ce qui montre bien les difficultés rencontrées.

### b) Cinétique de la floculation

D'après ce qui précède, il est évident que c'est principalement la charge électrique dont les micelles sont porteuses qui assure la stabilité d'un sol ; cette charge électrique constitue en quelque sorte une barrière de stabilité qu'il est nécessaire de franchir pour obtenir la coagulation des micelles. Ce n'est toutefois pas le seul facteur agissant sur la stabilité des solutions colloïdales.

VON SZOLUCHOWSKI interprète la coagulation rapide de la manière suivante : comme suite à leur diffusion dans le liquide intermicellaire, les particules se rencontrent et dès qu'elles sont suffisamment proches l'une de l'autre, elles coagulent irréversiblement. S'il existe  $n_0$  particules initialement, le temps de floculation ou de demi réaction (réaction de second ordre) est de la forme :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4 \pi D R n_0}$$

D : coefficient de diffusion des particules, défini par la relation d'EINSTEIN.



R : rayon de collision (distance entre les centres de 2 particules pour laquelle le contact devient permanent)

Le temps de floculation dépend exclusivement du nombre des particules.

Si en pratique les systèmes colloïdaux sont doués d'une certaine stabilité, c'est qu'avant d'aboutir à une coagulation, il est nécessaire que les particules franchissent une barrière de potentiel E. Celle-ci doit être considérée comme une répulsion électrostatique entre les particules chargées, rendant les collisions inefficaces. Pour ces systèmes nous avons :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3 \eta}{4 K T n_0} e^{-\frac{E}{RT}}$$

Par le calcul, on peut montrer qu'il faut des valeurs de E de l'ordre de 20 à 25 R T pour que le système reste stable pendant quelques jours. La théorie de VON SMOLUCHOWSKI suppose une coagulation rapide et irréversible dès que deux particules s'approchent à une distance égale à leur rayon.

#### I - 4 - Propriétés optiques des solutions colloïdales

La diffusion de la lumière par des systèmes hétérogènes a été particulièrement étudiée. Les lois ainsi déterminées s'appuient du point de vue optique pure sur trois ordres différents de considération : optique géométrique (lois de la réflexion et de la réfraction), nature ondulatoire de la lumière, en supposant la matière continue, et enfin, des considérations électromagnétiques en admettant une structure discontinue aussi bien pour la lumière que pour la matière.



Nous n'entrerons pas dans ces détails, mais nous remarquerons d'ores et déjà l'importance de la grosseur des particules en suspension qui détermineront les phénomènes suivants :

a) Première loi de RAYLEIGH

Sur la diffusion de la lumière ou pouvoir diffusant  $\Delta$ . Elle s'applique aux particules dont les dimensions sont grandes par rapport aux diamètres des atomes, mais petits par rapport à la longueur d'onde :

$$\Delta = k P D^3$$

P : masse de matière dispersée par unité de volume

D : diamètre des particules.

La diffusion varie en raison du cube du diamètre des particules, en supposant que la quantité de matière en suspension reste constante. Cette loi est valable pour les particules dont le diamètre est inférieur à 0,1  $\mu$  (approximativement).

b) Deuxième loi de RAYLEIGH

La limite inférieure de la première loi ne s'étend pas jusqu'aux dimensions moléculaires. Une nouvelle formule s'impose car les solutions vraies bien qu'appelées " optiquement vides ", diffusent une certaine quantité de lumière : c'est la diffusion moléculaire. Elle est extrêmement faible par rapport à la diffusion particulaire.

Cette théorie électromagnétique correspond à une extrapolation des résultats expérimentaux. Cette diffusion est fonction du nombre de molécules par unité de volume et de l'indice de réfraction.

La proportion de lumière incidente qui est diffusée est inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde. Un liquide est beaucoup plus trouble dans l'ultraviolet



que dans le visible.

Cette loi limite présente néanmoins un intérêt car elle nous donne une indication sur les propriétés des solutions colloïdales à particules très fines et en particulier des solutions macromoléculaires.

#### c) Effet TYNDALL

Une solution très faiblement colloïdale se traduit par un trouble à peine perceptible. Une méthode plus sensible consiste à focaliser au sein du liquide, un faisceau de lumière provenant d'une source à grand éclat. Le moindre trouble fait apparaître une intensité maximum au point A (figure 6). On dit que le liquide présente l'effet TYNDALL. Si le liquide était "optiquement vide", le faisceau serait invisible.

L'influence de la longueur d'onde est négligeable pour des particules dont les dimensions sont de même ordre de grandeur. Cette influence augmente progressivement au fur et à mesure que les dimensions des particules diminuent.

#### d) Application : ultramicroscopie

L'ultramicroscopie sert surtout à la numération des particules dont les dimensions sont inférieures à 0,1 ou 0,2  $\mu$ , donc invisibles au microscope. On utilise le principe de SIEDENTOPF et ZSIGMONDY. Comme pour l'effet TYNDALL, la solution est éclairée vivement par un arc et le faisceau horizontal est observé par un microscope vertical (à immersion). Toute particule, recevant de la lumière, en diffuse une certaine partie dans toutes les directions. La lumière diffusée se comporte comme si elle provenait de la particule elle-même, et forme un point brillant dans le champ qui est sombre. Ce point brillant n'est pas une image de la particule ; il est sans forme et sans dimension, entouré d'anneaux de diffraction. La quantité de lumière renvoyée



par une particule supposée sphérique augmente en général comme la sixième puissance de son rayon. On voit aisément une particule de 0,1  $\mu$ . On emploie presque toujours l'éclairage à fond noir, moins puissant, mais d'un emploi plus pratique.

#### I - 5 - Autres propriétés des solutions colloïdales

Les solutions colloïdales, suivant leur nature, possèdent un certain nombre de propriétés que nous ne développerons pas, car dans l'étude des ferrocyanures de nickel, elles présentent très peu d'intérêt.

Des expériences ont été faites sur la viscosité, la thixotropie, la coacervation, les phénomènes d'orientation des particules, la biréfringence d'écoulement, la tension superficielle..

Nous utiliserons seulement les propriétés de l'électrophorèse et de la diffusion de la lumière par les particules.



## II - GENERALITES SUR LES FERROCYANURES METALLIQUES

=====

Le ferrocyanure de nickel a été peu étudié ; on l'a souvent comparé aux autres ferrocyanures métalliques. Malgré tout, nous retrouvons des analogies parmi tous ces ferrocyanures que ce soit du point de vue solution colloïdale, adsorption ou formation de solution solide... Certains ferrocyanures ont été préparés pour leurs propriétés d'échangeur d'ions, spécifique du césium.

### II - 1 -- Ferrocyanure de Nickel

Le ferrocyanure de nickel est préparé en milieu aqueux à partir de ferrocyanure de potassium et de sulfate de nickel. Il semble tout d'abord intéressant de voir le comportement des réactifs initiaux en fonction des conditions opératoires.

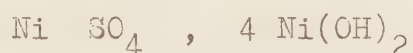
Ferrocyanure de potassium : une solution concentrée de ferrocyanure de potassium (0,5 M) présente un caractère alcalin très prononcé ( $10 < \text{PH} < 11$ ). Ce caractère basique paraît important pour déterminer l'ordre d'addition des réactifs, car l'ion  $\text{Ni}^{++}$  en milieu basique forme des composés non stœchiométriques.

Sulfate de nickel : Sa solution aqueuse est évidemment acide. Placé en milieu basique il donne un composé dont la formule varie entre celle de l'hydroxyde théorique  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , et celle du sel normal  $\text{NiSO}_4$ . A partir du sulfate de nickel, on précipitera un corps de formule  $\text{Ni}(\text{SO}_4)_x (\text{OH})_y$  avec  $2x + y = 2$ , écrit plus souvent sous la forme  $\text{NiSO}_4, x \text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Ce type de composé a particulièrement été étudié par



FEITKNECHT (depuis 1930). Ces corps très mal cristallisés possèdent une certaine organisation ou l'on retrouve des couches de structure sensiblement identiques à celles de l'hydroxyde métallique. Dans ces couches, l'ion hydroxyle peut être partiellement remplacé par l'anion du sel, toutes les couches étant identiques (structure à couche simple). Il se peut aussi que les couches restent constituées uniquement d'hydroxydes, mais qu'entre elles viennent s'intercaler des couches de structure plus ou moins différentes contenant l'anion du sel (structures dites à couche double). Si dans l'un ou l'autre cas la répartition est statistique, la composition est évidemment quelconque et le composé non stoechiométrique. Souvent, c'est le premier cas, la répartition est régulière et on obtient un composé bien défini (à la limite) ou sel basique vrai [1]



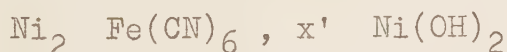
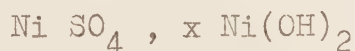
D'ores et déjà, nous pourrions prévoir certains résultats d'après l'ordre d'addition des réactifs :

1) Addition progressive de ferrocyanure de potassium dans le sulfate de nickel.

Il se formerait un ferrocyanure de nickel simple :



) Addition progressive de nickel dans le ferrocyanure . Le mélange d'un excès d'ions  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$  par rapport à la quantité d'ions  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{H}^+$  ajoutés, conduirait à une solution basique dans laquelle peuvent se former les composés suivants :





Ces composés initiaux pourraient s'agglomérer en donnant des macromolécules de formule indéterminée.

## II - 2 - Ferrocyanure de Cobalt

Parmi les ferrocyanures métalliques, le ferrocyanure de cobalt se rapproche le plus du ferrocyanure de nickel. Nous établirions donc souvent des comparaisons entre ces deux composés.

Les résultats obtenus par TINANAEV et LEVINA [12], sur l'étude de cette réaction par mesure de solubilité et d'adsorption lumineuse, puis par SAMAEV [13] correspondent assez bien avec ceux que nous avons obtenus par d'autres méthodes. D'après ces derniers, l'ordre de mélange des constituants réagissant, la dilution de la solution et la température n'ont pas d'influence sensible sur la composition du précipité. Cette composition varie avec le rapport initial des ions réagissant : Tableau, figure 7.

| $\left[ \text{Co}^{++} \right]$<br>$\left[ \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \right]$ initial | Composé<br>ou sel double                                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| léger excès de ferrocyanure<br>1                                                        | $\text{Co}_2 \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ ou $\text{Co}_2 \text{K}_4 \left[ \text{Fe}(\text{CN})_6 \right]$   |
| 2,5 - 3,3                                                                               | $3 \text{Co}_2 \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ ou $\text{Co}_3 \text{K}_2 \left[ \text{Fe}(\text{CN})_6 \right]$ |
| 4,5 - 8                                                                                 | $5 \text{Co}_2 \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 - (R = 1,67)$                                                      |
| 14 - 15                                                                                 | $\text{Co}_2 \text{Fe}(\text{CN})_6$                                                                                                       |

Les composés ainsi déterminés correspondent à l'équilibre



de la réaction en milieu aqueux. Cet équilibre précipité - solution donne un composé avec tous ses produits d'adsorption (excès de réactif, sous produit de réaction).

Nos essais ont porté sur une zone de rapport  $\frac{[Me^{++}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$  compris entre 0 et 3. Nous n'avons jamais trouvé un rapport limite correspondant à l'unité (comme SAMAEV), mais effectivement égal à 1,12 (1,14 pour TANANAEV et LEVINA).

A titre indicatif, ces auteurs donnent la valeur du produit de solubilité du ferrocyanure de cobalt :  $5 \times 10^{-16}$

TANANAEV et LEVINA représentent la réaction de  $CoSO_4$  sur  $K_4Fe(CN)_6$  par les étapes suivantes :

- 1)  $10 CoSO_4 + 6 K_4 Fe(CN)_6 \longrightarrow 5 Co_2 Fe(CN)_6 K_4 Fe(CN)_6 + 10 K_2SO_4$
- 2) Formation de solution solide de  $K_4 Fe(CN)_6$  dans  $5 Co_2 Fe(CN)_6 K_4 Fe(CN)_6$  jusqu'à un certain taux de saturation
- 3) Formation de  $4 Co_2 Fe(CN)_6 3 K_4 Fe(CN)_6$  à partir de la solution solide de composition générale :



## II - 3 - Autres ferrocyanures

Le ferrocyanure de vanadyle [14] , comme le ferrocyanure de nickel, cobalt, manganèse, n'est pas un sel simple comme on pourrait s'y attendre ; le rapport  $\frac{[VC^{++}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$   $\neq 1,85$  correspondrait à une composition  $9 [Fe(CN)_6(VO)_2] K_4 Fe(CN)_6$ .

On suppose qu'initialement, le composé a un rapport égal à 2, puis au fur et à mesure que le ferrocyanure de potassium



augmente en solution, la valeur du rapport diminue. Le précipité " adsorbe " continuellement du ferrocyanure et il est impossible d'en donner une formule. Il se formerait, non pas un sel double, mais une solution solide.

Ces composés ferrocyanures métalliques semblent donc se comporter en général comme des solutions solides.

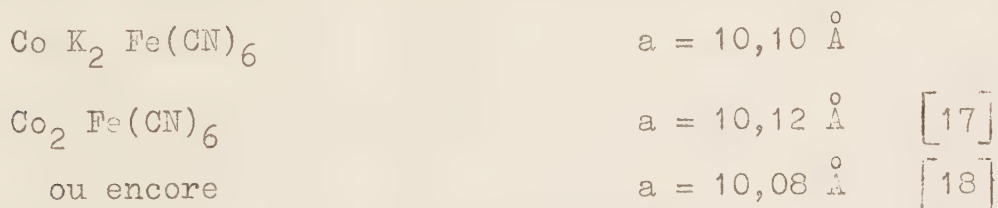
Leurs structures sont cristallines, souvent cubiques avec un paramètre sensiblement constant.

Le bleu de prusse, montre par diffraction de fondre aux Rayons X un réseau cubique centré [15]. Cette structure est lacunaire [16], elle peut donc insérer des ions divers afin de préserver l'électroneutralité.

Dans le cas des ferrocyanures métalliques  $M^{2+}$ , la littérature donne en général plusieurs complexes différents avec le même métal :



Les variations de paramètres pour un métal donné sont extrêmement petites. De nombreux résultats ont été publiés. Les auteurs supposent que les mailles cristallines des ferrocyanures métalliques correspondent à des formules bien déterminées comme :



Les rayons X mettent en évidence un système cristallin bien défini quelle que soit la concentration des réactifs initiaux. Nous supposons que nous avons le phénomène de solution solide d'insertion qui se produit dans les conditions suivantes : lorsque



la structure de A est telle qu'il existe des lacunes suffisamment importantes entre les ions ou atomes qui constituent son réseau, et que le corps B est un corps simple, dont les ions ou atomes sont suffisamment petits pour se glisser dans les lacunes du réseau de A en le déformant plus ou moins. Ce sont des composés non stoechiométriques. A pourrait s'identifier à un composé parfaitement défini du type  $\text{Me}_2^{(2+)} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  et B au ferrocyanure de potassium. Ceci est une propriété commune à tous les ferrocyanures métalliques. Sans doute est-ce aussi pour cela que tous ces composés sont d'excellents échangeurs ioniques, spécifique du césium.

Le césium ( $^{137}_{55}\text{Cs}$ ) est un produit de fission que l'on doit éliminer des déchets radioactifs des centres nucléaires. Les eaux ainsi polluées doivent être inactives au rejet et, une des méthodes consiste à les mettre en contact avec une substance du type ferrocyanure métallique. Ce produit capte les ions césium, et on suppose que le mécanisme est celui d'un échange d'ions ( $\text{K}^+ \longleftrightarrow \text{Cs}^+$ ).

Les ferrocyanures métalliques, préparés à partir de ferrocyanure de potassium contiennent des ions potassium. Nous verrons que certains sont mobiles donc échangeables. Ces ions potassium font partie d'un réseau plus ou moins serré, qu'ils ne pourront quitter sans détruire l'équilibre électrique. Le défaut de charge engendré sera compensé par un autre ion, de dimension plus petite, de façon qu'il puisse pénétrer dans ce réseau. L'échange ionique, puisqu'il s'agit de l'échange d'un ion potassium avec un autre ion [19], ne pourra avoir lieu que si celui-ci possède un rayon ionique solvaté inférieur. Nous connaissons la série lyotrope dont l'ion le plus petit est le plus solvaté, autrement dit, l'ordre des rayons ioniques solvatés est :





Pour donner un ordre de grandeur, les volumes ioniques solvatés d'après BAETSLE et ses collaborateurs [20] seraient :

| ions                     | Na <sup>+</sup> | Rb <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Ba <sup>2+</sup> |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| Volumes (Å) <sup>3</sup> | 33,5            | 23              | 20              | 50               | 46               |

Le sodium ou le potassium (de même ordre de grandeur), seront facilement échangés avec le césium. Les ions de charge plus élevée ont un rayon ionique solvaté trop élevé et ne pourront donc participer à cet échange.

Parmi tous ces ferrocyanures métalliques, les ferrocyanures de nickel et de cobalt présentent ce caractère d'échangeur d'ions. Nous l'utiliserons pour déterminer les quantités de potassium entrant dans la composition de ces ferrocyanures.

Les ferrocyanures métalliques sont donc des composés non stoechiométriques, dont la composition est fonction de la quantité de réactifs initiale. Ils peuvent exceptionnellement former des sels doubles ; dans les autres domaines, nous avons des solutions solides d'insertion.

Notre travail consiste à vérifier ces hypothèses sur le ferrocyanure de nickel. Dans un premier temps, nous déterminerons d'abord les différentes zones de réaction : adsorption, formation de solutions solides, composition des divers précipités.. et dans un deuxième temps nous étudierons les solutions colloïdales formées par ces divers composés.



### III - METHODES EXPERIMENTALES

=====

Les méthodes expérimentales mises en oeuvre pour l'étude de cette réaction et des solutions colloïdales engendrées sont très variées. Nous ne décrirons pas certains appareils ou modes opératoires très connus ( PH mètre, conductimétrie, spectrophotomètre ...) mais nous nous attarderons plus particulièrement sur les appareils nouveaux ou sur un schéma de montage.

Les méthodes seront de deux types, selon qu'il s'agira d'étudier les précipités formés (schéma d'étude figure 8), ou les solutions colloïdales.

Le ferrocyanure de nickel est un composé insoluble en milieu aqueux. La formation, à l'origine, de petites particules en suspension permet une étude optique des solutions. D'après la règle de WEIMARN, le précipité est d'autant plus fin et plus colloïdal que la substance formée est plus insoluble.

#### III - 1 - Mesures optiques

-----

Il est en effet possible d'utiliser des méthodes voisines de la colorimétrie. La solution contenant le précipité en suspension est traversée par un faisceau lumineux d'intensité  $I_0$ . On détermine alors soit l'intensité  $I$  du faisceau émergent, dans le sens du faisceau (turbidimétrie), soit l'intensité  $I_0$  dans une autre direction (néphélométrie).

Les mesures optiques sont basées sur les principes d'adsorption de la lumière par les particules solides en suspension.

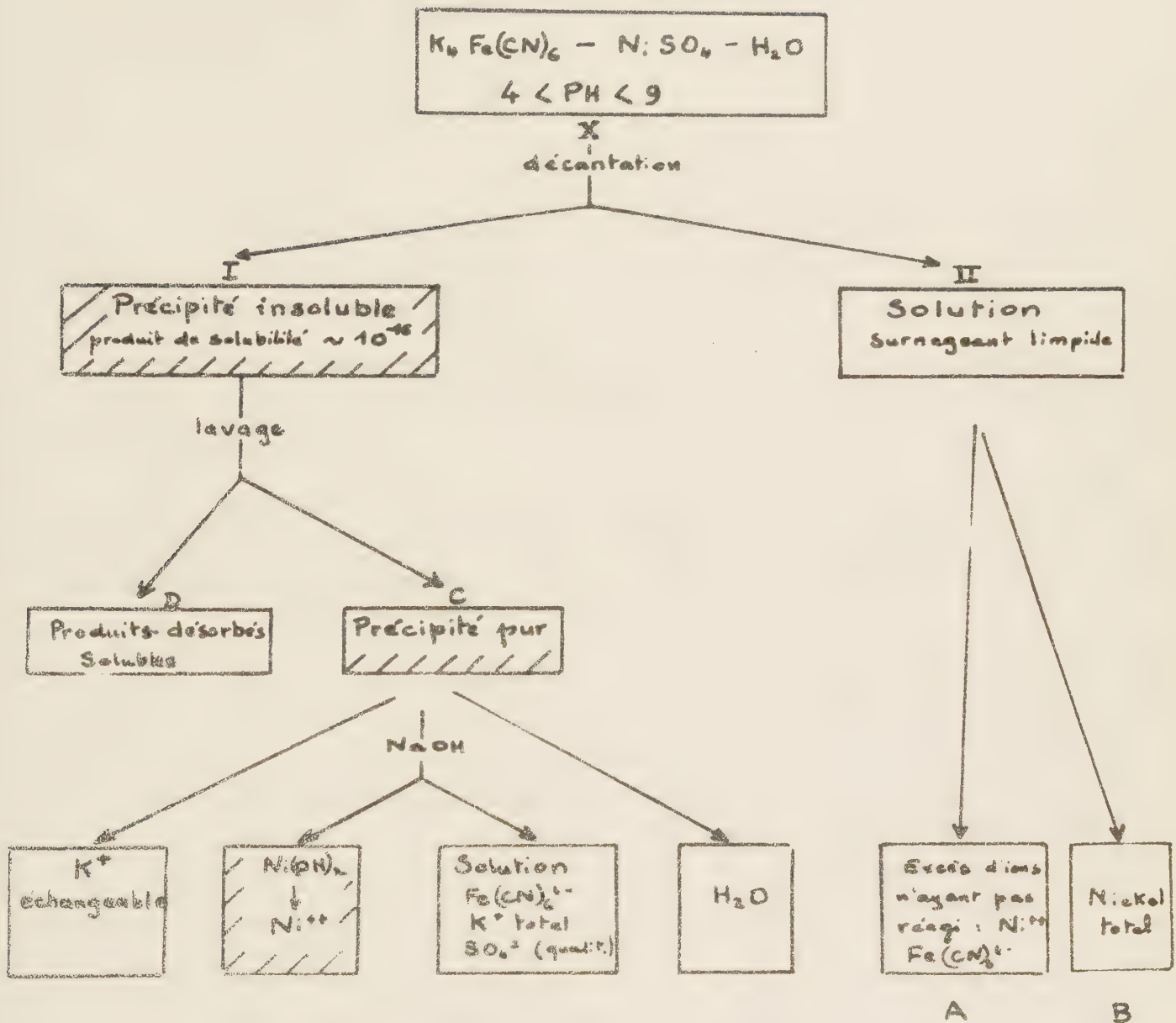
##### a) Turbidimétrie

Nous avons utilisé des spectrophotomètres classiques



figure 8

Shéma d'étude



Composition du précipité à l'équilibre (I)

(X-A)

Produits adsorbés par le précipité (D)

(X-A) - C

Quantité de suspension colloïdale (B)  
(exprimée en Nickel insoluble)

B-A



du type JOBIN et YVON et BECKMAN, après avoir vérifié sur un certain nombre de solutions colloïdales la validité de la loi de BEER LAMBERT.

$$\delta = \log \frac{I_0}{I} = k C l$$

La densité optique " apparente "  $\delta$  est fonction de la concentration C des particules, pour une longueur donnée l du faisceau incident traversant la solution.

La longueur d'onde utilisée correspond à une densité optique maximum, d'autant plus grande que cette longueur d'onde est plus petite.

La concentration des suspensoïdes permet de chiffrer une réaction, une décantation ou une filtration. En général, ces mesures de concentrations seront couplées à d'autres types de mesures (diamètre des particules).

Les mesures instantanées de concentration sont très reproductibles. Par contre, ces appareils ne conviennent plus lorsqu'il s'agit de mesurer une vitesse de décantation en fonction du temps. Les cellules de mesures ont une très faible section, (1 x 1 cm ou 1 x 2 cm). Certaines particules adhèrent à la paroi par attraction électrostatique paroi-particule et ne décantent plus, ce qui correspond ainsi en fin de mesure à une fausse valeur limite.

De plus, lorsque la solution colloïdale est très diluée, la précision n'est plus suffisante. On préfère alors mesurer la lumière diffractée suivant un angle .

#### b) Néphélométrie

La mesure de l'intensité de lumière diffractée ou diffusée par des particules ou des molécules est proportionnelle



à leur masse moléculaire et à leur concentration. La deuxième loi de RAYLEIGH est telle que :

$$I = \frac{2 \pi^2 n^2}{\lambda_o^4 N} \left( \frac{dn}{dc} \right) M C$$

$n$  : indice de réfraction de la solution

$\lambda_o$  : longueur d'onde

$N$  : Nombre d'Avogadro

$\frac{dn}{dc}$  : variation d'indice de réfraction en fonction de la concentration

$M$  : masse moléculaire

$C$  : concentration

Cette loi s'applique aux particules extrêmement petites par rapport à la longueur d'onde mais de masse moléculaire élevée ( $> 10.000$ ) dont la concentration est très faible. Le développement de la théorie montre que cette formule n'est valable qu'à angle nul et concentration nulle. L'étude de la variation d'intensité en fonction de l'angle d'observation et de la concentration de la solution, permet, par extrapolation, la détermination de la forme, des dimensions et de la masse moléculaire des particules diffusantes.

Photo-gonio-diffusomètre (P.G.D.). L'appareil utilisé est le modèle 42.000 de la Société Française SOFICA. Il a été mis au point par WIPPLER et SCHEIBLING du centre de Recherches sur les Macromolécules de STRASBOURG. L'appareil est un ensemble qui comprend les éléments suivants : (figure 9)

- bloc source lumineuse, constitué par une lampe à vapeur de mercure très haute pression, refroidie par eau (1) et d'un prisme à réflexion totale (2) avec condensateur(3)

- bloc faisceau incident avec photo tube de



référence donnant un faisceau de lumière parallèle. Ce bloc est équipé de filtres (4) et polariseurs (5) escamotables ainsi que d'une pente variable (6) pour l'étalonnage de l'intensité du flux lumineux. Un élément diffuseur (7) éclaire le photo tube de référence est réglé par un diaphragme à iris (9).

- Cuve d'indice, remplie de benzène ( $n \neq 1,5$ ) dans laquelle se place la cellule de mesure. Cette cuve (10) comporte un piège à lumière (11) absorbant le faisceau incident.

- Plateau tournant, ou goniomètre, dont la rotation est commandée par un micromoteur à deux sens de rotation. Des angles pré-déterminés permettent d'avoir toujours un même angle à 1 minute près.

- Bloc faisceau diffusé, supporté par le plateau tournant, et constitué par une fente d'entrée (12), un prisme à réflexion totale spécial à lame d'air (13), une fente de sortie (14), un prisme de reprise (15), un obturateur manuel (16) et un photo tube sélectionné (17).

- Cellule de mesure, en verre mince de diamètre 28,5 mm et de contenance 25 ml.

L'appareil est d'une très haute sensibilité puisqu'il est conçu pour l'étude des macromolécules. Il permet, par extrapolation, de déterminer la concentration des impuretés contenues dans une eau déminéralisée (de l'ordre de 0,01 mg/l).

L'intensité lumineuse diffusée est lue directement sur un galvanomètre. Mais, pour des mesures en continu, l'appareil est relié à un enregistreur du type MECI. On enregistre sur une première piste l'intensité lumineuse et sur la deuxième piste, la courbe intégrale de la première par l'intermédiaire d'un intégrateur.



## MODE OPERATOIRE

### 1) Détermination des concentrations

On trace les abaques des intensités lumineuses correspondant à différentes concentrations pour différents angles. Ainsi pour une concentration initiale donnée, on peut connaître à chaque instant la concentration relative des particules d'une solution colloïdale en évolution.

### 2) Etude des solutions colloïdales

Il est très intéressant d'observer le comportement, en fonction du temps, des solutions colloïdales ayant subi un traitement capable de les faire évoluer. Pour cela, on remplit la cellule de mesure avec l'échantillon et on enregistre les fluctuations lumineuses en fonction du temps pour un angle donné.

L'expérience a montré qu'une floculation ne se faisait pas en un seul temps, mais qu'il se produisait des floculations secondaires, mises en évidence par l'apparition de pics plus ou moins importants (figure 10). Nous avons voulu chiffrer ces pics en traçant leurs intégrales de manière à connaître cette quantité de particules.

Le P.G.D., extrêmement sensible, permet de suivre l'évolution des solutions colloïdales et de déterminer la concentration des particules.

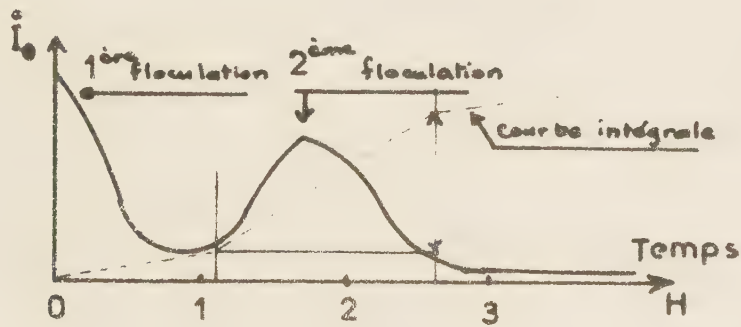
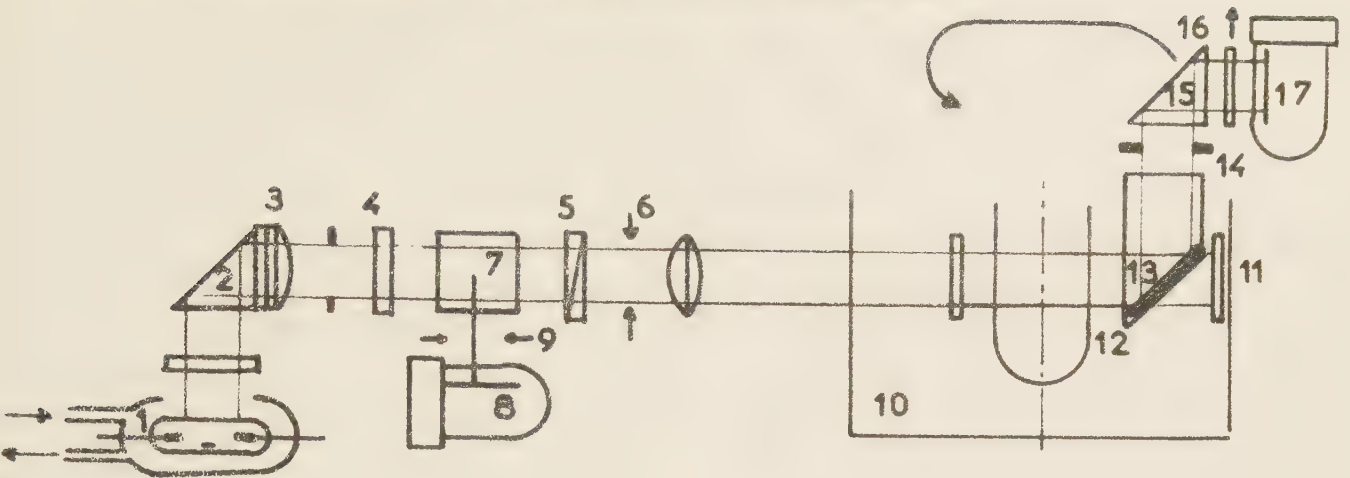
## III - 2 - Mesures Physico-chimiques

Il est évident, d'après ce que nous savons des solutions colloïdales, que leur stabilité dépend du milieu suspensif. Celui-ci sera donc caractérisé par les grandeurs suivantes : PH, conductivité (ou résistivité), potentiel et mobilité électrophorétique pour les particules.



figure 9

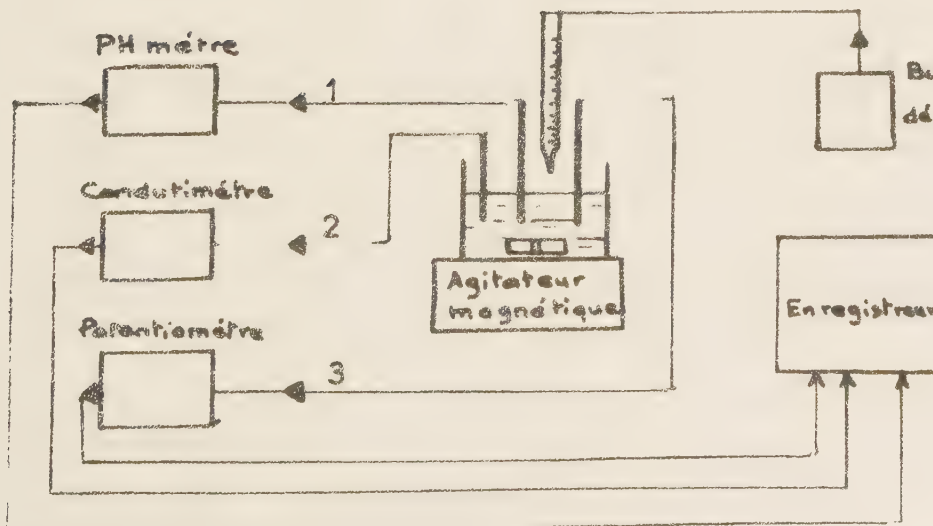
Platine optique et électro-mécanique



floculation et décantation  
d'une solution colloïdale

figure 10

figure 11



Combinaisons

1,2,3 indépendants ,  
avec ou sans enregistreur  
2 et 3 } couplés avec  
1 et 3 } enregistreur



Les appareils utilisés sont classiques : PH mètre MESCI (1) (figure 11), conductimètre TLOCUSSEL (2), titrimètre PROLABO à électrodes de platine (3) et burette à débit constant (4). Ils ont été utilisés indépendamment en lecture directe, ou encore ont été couplés et la mesure a été enregistrée. Le montage est schématisé par la figure 11. Il permet de faire une série d'expériences et d'obtenir ainsi une valeur moyenne. D'autre part, le couplage de deux types de mesures sur un même graphique, pour une même manipulation permet de déterminer les points caractéristiques de ces courbes et les relations entre elles (figure 12).

#### a) Potentiométrie

Le principe de l'appareil utilisé s'apparente à celui de la polarographie avec deux électrodes polarisables. On utilise de simples électrodes de platine entre lesquelles on impose une tension constante comprise entre 0 et 50 mV. Le potentiel des électrodes n'est pas constant, il varie avec la composition de la solution au cours de titrage. Le point équivalent est indiqué par une brusque variation de potentiel. Tant que l'un des réactifs à doser existe en solution, il passe un certain courant. Au point équivalent l'intensité du courant devient nulle.

L'appareil est constitué par un circuit polarographique élémentaire avec un microampèremètre au lieu d'un galvanomètre. Nous n'avons pas utilisé le titrage automatique " dead stop end point ", de notre appareil, car il est intéressant d'avoir une courbe complète. A la place de l'ampèremètre on dispose un relai qui, lorsque l'équivalence est atteinte, commande une soupape électromagnétique arrêtant l'addition de réactif. On lit alors le volume de réactif utilisé dans la réaction.

Cette méthode de dosage présente un certain nombre d'avantages :

- haute précision de 0,5 à 0,1 %, même dans le cas des solutions diluées.



- l'excès d'électrolytes étrangers qui gênent l'application de la conductimétrie sont ici désirables.

- rapidité des mesures

- les titrages par précipitation donnent de bons résultats.

Nous opérons de la manière suivante : les électrodes de platine parfaitement propres, plongent dans la solution à doser qui est agitée rapidement. Le réactif est ajouté à l'aide d'une burette à débit constant. La courbe de variation de potentiel est alors directement enregistrée et la manipulation prend fin lorsque le potentiel devient constant.

Forme des courbes : La figure 12 représente les courbes de variation de potentiel (1) et de conductimétrie (2) pour la même réaction à PH 6,3. Elles ont deux points communs caractéristiques,  $R = 1,41$  et  $R = 1,28$ . L'interprétation sera donnée plus loin.

#### b) Conductimètre

On peut déterminer le point équivalent d'une réaction par conductimétrie lorsque le produit formé est insoluble, à condition que la force ionique du milieu ne soit pas trop importante. Le dosage est classique, la conductivité décroît linéairement jusqu'au point équivalent, car le précipité non dissocié n'est pas conducteur, puis remonte dès que l'on est en présence d'un excès de réactif.

Cette méthode est donc inefficace dans le cas des solutions concentrées.

#### c) PH mètre

Il semble possible d'étudier une réaction en suivant les variations de PH, mais celles-ci sont faibles et les résultats peu reproductibles (précision insuffisante). Seules les valeurs



E  
U

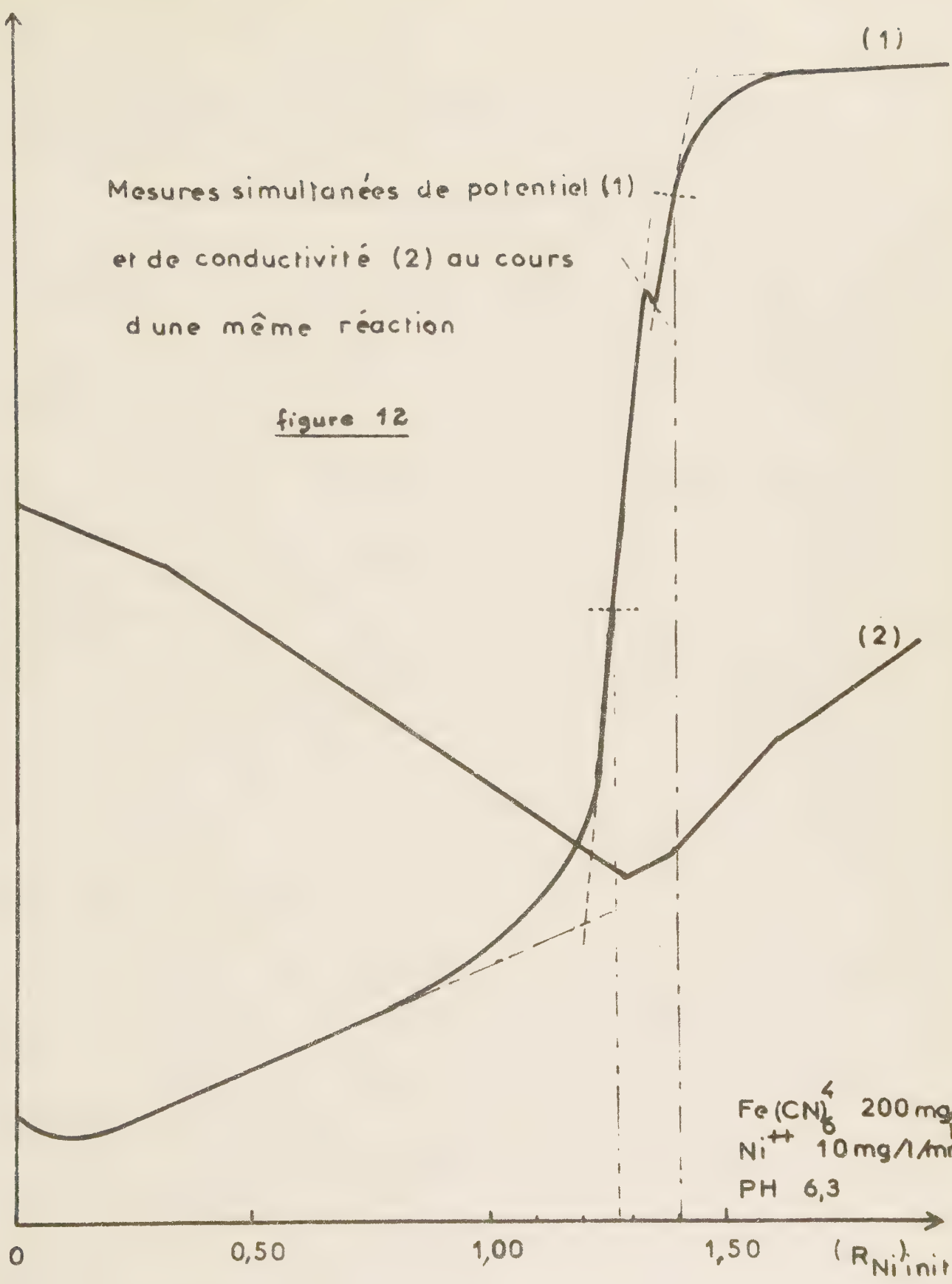
(1)

Mesures simultanées de potentiel (1)  
et de conductivité (2) au cours  
d'une même réaction

figure 12

(2)

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  200 mg  
 $\text{Ni}^{++}$  10 mg/1 mn  
PH 6,3





absolues de PH nous ont servi à déterminer quelle était leur influence lors d'une réaction.

#### d) Mesure du potentiel zéta

Le potentiel zéta des particules colloïdales dans leur milieu suspendant peut être mesuré. L'appareil (Zéta-meter, USA) mis au point récemment par Thomas RIDDICK, semble correspondre à ce qui a été recherché depuis fort longtemps, c'est à dire mesurer la vitesse électrophorétique " vraie " des particules au sein d'un liquide immobile.

L'appareillage comprend, outre le matériel classique d'une électrophorèse, une cellule en plexiglass (figure 13) et un microscope avec un micromètre oculaire. A l'aide d'un repère, on détermine très précisément une ligne de mesure où le phénomène d'électro-endo-osmose est nul (figure 14 et 14 bis). Grâce au micromètre, on mesure la vitesse des particules se déplaçant dans un champ électrique suivant cette ligne (figure 15). L'éclairage est tel qu'on observe sur fond noir, la diffraction des particules (figure 16).

Connaissant la mobilité électrophorétique, on en déduit le potentiel zéta.

#### Description de l'appareil

Le zéta mètre comprend :

- une résistance variable permettant d'obtenir un courant continu de 0 à 500 volts de polarité réversible, contrôlé par un voltmètre et un microampèremètre de précision. L'ensemble comprend aussi un contrôle de voltage pour la source d'éclairage du microscope.

- un chronomètre électrique mesurant les dixièmes de seconde.

- une cellule d'électrophorèse avec deux



chambres pour la solution contenant deux électrodes en platine irridié trempé.

- un miroir porte cellule, en verre épais (absorbant la chaleur) pour réfléchir le rayon lumineux à travers la section du tube de la cellule et faisant un angle tel que l'optique du microscope ne reçoive aucune lumière directe.

- un système d'éclairage, d'intensité variable pour produire un étroit rayon lumineux bleuté éclairant les colloïdes

- un microscope stéréoscopique à micromètre oculaire permettant de repérer la vitesse de déplacement des particules par chronométrage.

Détermination du potentiel zéta des particules et de la conductance spécifique de la solution.

La manipulation se fait de la manière suivante :

1) La cellule est remplie par la solution colloïdale en éliminant l'air emprisonné (ce qui peut provoquer un mouvement du liquide). Les électrodes sont branchées.

2) Les particules éclairées sont visibles sur fond noir. La cellule est mise en bonne position grace aux différents repères.

3) Une différence de potentiel est établie, créant un champ électrique entre les électrodes. On note l'intensité et la différence du potentiel correspondante. La conductance spécifique C.S en  $\mu S/cm$ , inverse de la résistivité est telle que :

$$C.S = K \frac{I}{E}$$

avec : K    constante de la cellule  
         I    intensité en microampère  
         E    volt



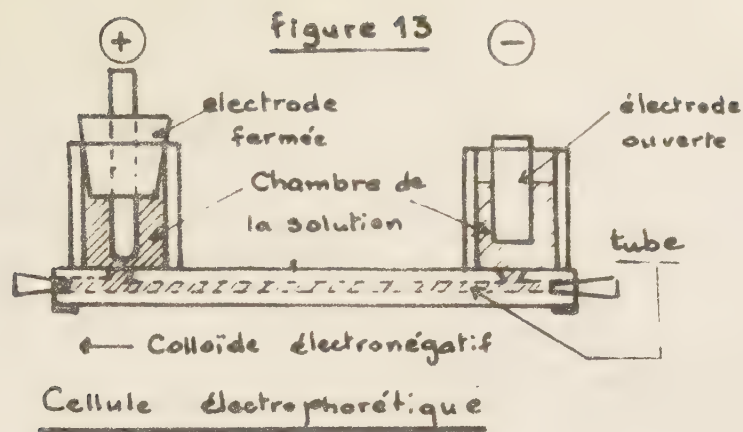
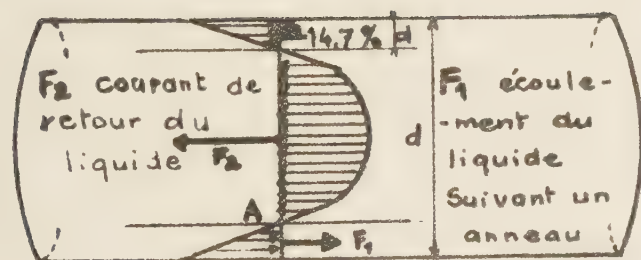


figure 14

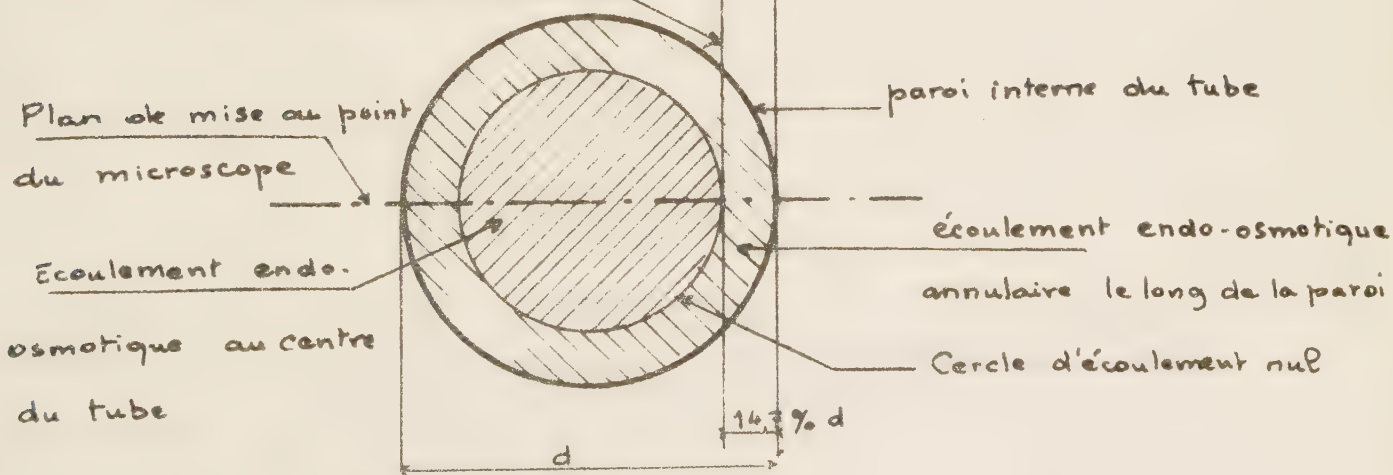


Détermination du point d'écoulement nul du liquide (point A)

Coupe longitudinale du tube

$$F_1 = F_2$$

position de la ligne de comptage

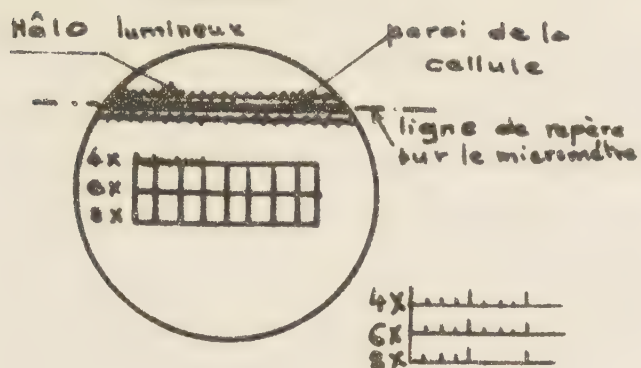


Section droite du tube

figure 14 bis

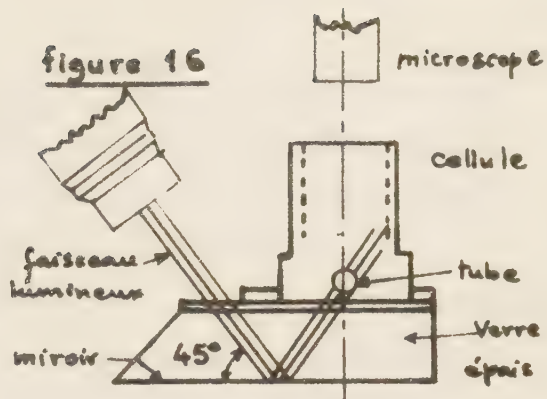


figure 15



Micromètre oculaire  
Vue de la paroi du tube

figure 16



Eclairage des particules

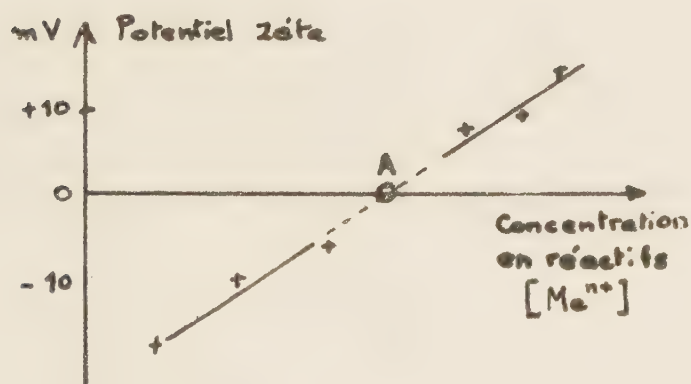


figure 17

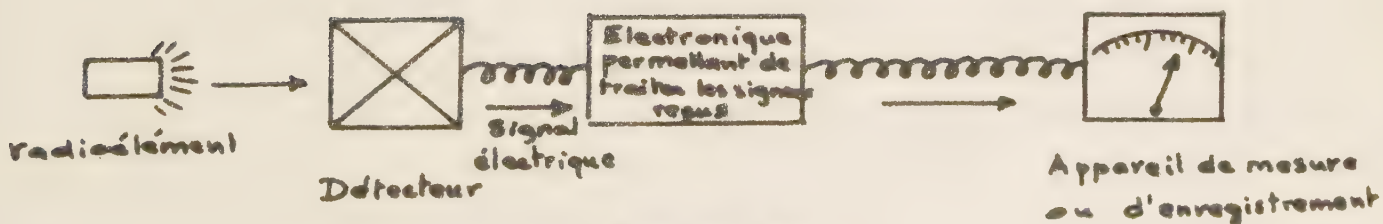


figure 18



D'après un abaque, donnant la valeur de  $E$  en fonction de la conductance spécifique, on détermine une valeur de  $E$  pour laquelle l'effet joule dans la solution est pratiquement nul et ne perturbe pas la mesure (phénomène de convection).

4) On chronomètre 20 à 30 particules traversant une division de micromètre, en inversant la polarité du courant toutes les 5 particules. L'échelle du micromètre correspond au grossissement du microscope (4 X, 6 X, 8 X).

5) Enfin, on détermine le temps moyen pour qu'une particule traverse une division, puis, à l'aide des différents abaques, la vitesse électrophorétique et le potentiel zéta.

La courbe de distribution des charges des particules se fait en mesurant la vitesse de chacune des particules. En général (pour 100 particules), le maximum de cette courbe correspond sensiblement à un même potentiel zéta que la moyenne de toutes les valeurs (distribution de GAUSS).

#### Détermination du point isoélectrique

On trace la courbe du potentiel zéta (Z.P.) en fonction de la concentration en réactif ajouté. Pour abaisser le potentiel, il est nécessaire, comme nous l'avons vu, que le réactif contienne des ions de signe opposé à celui de la particule. On trace un certain nombre de points jusqu'à ce que l'on trouve une polarité inverse de celle d'origine (figure 17). C'est le type même du renversement des charges des particules.

Le point isoélectrique est déterminé par jonction de tous ces points. Cette courbe coupe l'axe des potentiels nuls au point A.

Cette méthode est employée :

- pour étudier une réaction. Il semble que la



valeur correspondant à une particule non chargée, soit celle d'un composé défini. On trouvera d'ailleurs des résultats qui concordent avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

- pour étudier des solutions colloïdales, et déterminer ce point isoélectrique, valeur qui correspond au maximum de floculation (à  $0 \pm 5$  mV).

### III - 3 - Mesures radiométriques

La radioactivité est le processus par lequel le noyau de certains atomes, appelés radioéléments, émettent un rayonnement d'une façon spontanée. Le rayonnement  $\gamma$ , spécifique d'un radioélément peut être détecté, et son intensité est fonction de la concentration du radioélément. On possède un moyen d'analyse qualitatif et quantitatif.

Un détecteur, schématisé par la figure 18, convertit avec un rendement connu, le rayonnement reçu, de façon que cette mesure soit reproductible.

Parmi les rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , nous utiliserons seulement des radioéléments cationiques émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$ .

#### Dosage par dilution isotopique - Principe.

On part de l'hypothèse qu'un élément formé de plusieurs isotopes, dans des conditions physico-chimiques identiques, conserve toujours une composition isotopique invariable au cours des diverses transformations chimiques qu'il peut subir.

Si dans une solution contenant x grammes d'un élément non radioactif A, on introduit S grammes d'un isotope radioactif  $A^*$  sous la même forme chimique et présentant une activité spécifique  $A_{sp}$ , l'activité  $a_{sp}$  de la solution obtenue est égale à :



$$a_{sp} = \frac{A_{sp} \cdot S}{S + x}$$

Pour connaître  $x$ , il suffit de mesurer les activités spécifiques  $A_{sp}$  et  $a_{sp}$  :

$$x = S \left( \frac{A_{sp}}{a_{sp}} - 1 \right)$$

Cette formule s'applique surtout pour des éléments marqués  $A^*$ . Nous utilisons des radioéléments fortement radioactifs provenant de produits de fission ( $^{137}_{55}\text{Cs}$ ,  $^{85} + ^{89}_{38}\text{Sr}$ ) ou de produits d'activation ( $^{60}_{27}\text{Co}$ ,  $^{63}_{28}\text{Ni}$ ) dont les quantités pondérales sont négligeables. Les expériences se font de la manière suivante.

#### Préparation des solutions titrées.

Les solutions titrées contenant  $x$  grammes par litre de sel ou d'éléments  $A$  sont polluées par un isotope radioactif  $A^*$ . D'après l'activité  $a$  de cette solution, on en déduit celle qui correspond à 1 g/l de  $A$ , c'est à dire  $\frac{a}{x}$ .

Dans le cas du  $^{63}_{28}\text{Ni}$ , émetteur faible, il est nécessaire d'en mettre une quantité non négligeable si l'on veut éviter que tout le rayonnement soit absorbé. On applique alors la première formule.

Les anions de  $A$  et  $A^*$  ne sont pas toujours identiques. Il est indispensable de maintenir en agitation la solution pendant plusieurs heures afin que le mélange isotopique soit parfait.

#### Dosage des réactifs en excès au cours de la réaction $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{Me}^{2+}$

Puisque le produit de réaction est insoluble, on prépare une série d'essais dans lesquels les quantités de réactifs sont variables. Après un temps de décantation, un échantillon du surnageant, contenant des ions en solution et des particules colloïdales, est prélevé puis compté. D'après sa radioactivité et sa



dilution, on en déduit aisément la concentration totale de l'élément à doser.

Les quantités ainsi dosées correspondent à celles de l'élément sous toutes ses formes : ionique (excès de réactif) et non ionique (dans un composé insoluble en suspension). Le nickel ou cobalt sous forme ionique sont dosés d'une manière classique tandis que sous forme de ferrocyanure métallique **insoluble**, ils ne peuvent l'être directement. On pourra ainsi déterminer par différence en employant ces deux méthodes.

- la quantité d'ion métallique nécessaire à la formation du précipité.

- la quantité de particules colloïdales.

#### Dosage des composés insolubles.

Par bilan, il est possible de déterminer la quantité globale de réactif correspondant à la réaction pure et à l'adsorption (composé en équilibre avec sa solution). Par dosage radiométrique, on peut établir cette distinction en comptant un échantillon avant et après lavage. Les ferrocyanures métalliques ne sont dosables habituellement qu'après leur destruction complète par la soude ; ils sont laissés intacts dans ce cas et le dosage est rapide et précis lorsque l'on connaît (par dosage classique), les rapports existant entre les différents ions.

On établit ainsi pour un gramme de concentration :

- La composition du ferrocyanure métallique lors de sa formation en équilibre avec les réactifs en excès (adsorption).

- Sa composition après lavage prolongé (désorption).

#### Solutions colloïdales

Cette méthode permet de préparer des solutions colloïdales reproductibles ; de mettre en solution ou de faire réagir un



réactif sur une quantité précise de substance ... Les applications sont multiples.

### III - 4 - Ultrafiltration

Les solutions colloïdales passent à travers les filtres courants, et, pour séparer les particules de la solution, il est nécessaire d'employer des membranes type semi-perméable. Pour accélérer la filtration, on établit soit une forte pression sur le liquide, soit une dépression en dessous. C'est le principe de l'ultrafiltration.

Nous avons utilisé le filtre MILLIPORE, composé d'ester de cellulose, propre et inerte. C'est une fine membrane poreuse contenant des millions de pores capillaires de dimension uniforme sur chaque centimètre carré de sa surface. La distribution et la dimension des pores est absolument régulière sur toute la surface du filtre. Pour un filtre dont la taille des pores est de  $0,45 \mu$ , la tolérance est de  $\pm 0,02 \mu$ .

La propriété la plus caractéristique de ce filtre est la rétention absolue de toutes les particules plus grandes que la dimension du pore.

Ces filtres présentent d'autres propriétés intéressantes que nous n'utiliserons pas.

#### Détermination des diamètres des particules

On fait passer la solution colloïdale à travers différents filtres dont les dimensions des pores sont de plus en plus petites ( $0,8$  à  $0,01 \mu$ ). A chaque fraction correspond une concentration, déterminée par mesure optique, dont les dimensions de particules sont comprises entre deux diamètres. On peut tracer ainsi certaines courbes de répartition en fonction du diamètre des particules (potentiel zéta...)



### III - 5 - Analyse chimique quantitative des composés

Pour pouvoir expliquer les phénomènes rencontrés dans les solutions colloïdales, et le mécanisme de réaction, il est indispensable de connaître la composition des précipités obtenus.

#### III - 5 - 1 - Séparation et lavage

La centrifugation (15 minutes à 4500 t/min) est la méthode la plus rapide pour séparer le précipité des eaux-mères. Le lavage se fait de la manière suivante : le gâteau est désagrégé dans de l'eau pure par un agitateur rapide à hélice. La suspension très fine est à nouveau centrifugée, et ce, jusqu'à ce que l'eau de lavage atteigne une grande résistivité ( $10^5$  à  $3 \times 10^5 \Omega \times \text{cm}$ ). Nous utiliserons aussi une autre méthode de lavage (à contre courant) qui illustrera parfaitement l'importance de la force ionique du milieu suspendant sur la charge électrique des particules.

#### III - 5 - 2 - Décomposition des ferrocyanures métalliques en leurs éléments.

Il est impossible d'analyser directement tous les éléments entrant dans la composition du précipité parfaitement insoluble. Le précipité est attaqué à chaud par de la soude SN (figure 8). Il se forme l'hydroxyde métallique insoluble qui est séparé par filtration (MILLIPORE). La solution est dosée afin de déterminer les quantités d'ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et  $\text{K}^+$ .

##### a) Dosage de $\text{Ni}^{++}$ ou $\text{Co}^{++}$

L'hydroxyde métallique lavé est mis en solution par de l'acide chlorhydrique.

Le dosage cyanométrique est le même pour le nickel ou le cobalt. Il correspond aux réactions :





On additionne la solution obtenue d'un peu d'iode d'argent en milieu ammoniacal et on fait tomber le cyanure titré. L'apparition d'un excès de cyanure est mis en évidence par la disparition du trouble de I Ag par formation de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}$ .

Il est nécessaire de faire un essai à blanc pour déterminer la correction d'indicateur.

#### b) Dosage de l'ion ferrocyanure

On titre le ferrocyanure à l'aide de cérium IV. C'est une oxydation de ferrocyanure en ferricyanure.



Cette solution, en milieu chlorhydrique 1 à 3 N, est dosée par une solution cérique en présence d'une trace de chlorure ferrique. Il se produit une coloration bleue (bleu de prusse) qui disparaît lorsque tout le ferrocyanure est oxydé (ferrocyanure ferrique incolore).

#### c) Dosage du Potassium

Il est dosé par photométrie de flamme. Si la solution contient plusieurs alcalins, on interpose un filtre correspondant à l'élément à analyser. La précision atteint 2 à 3%.

#### d) Dosage de l'ion sulfate

Les ions sulfate, contenus dans le précipité, seront mis en évidence qualitativement à l'aide de chlorure de Baryum. Les quantités sont trop faibles pour être dosées quantitativement. La méthode turbidimétrique est assez peu reproductible et dépend de beaucoup trop de facteurs.



### III - 5 - 3 - Dosage de l'eau du précipité "sec". Thermogravimétrie

Le précipité lavé a été séché par différentes méthodes jusqu'à 60° C. Malgré tout une certaine quantité d'eau était toujours fixée (jusqu'à 200°C). Nous avons voulu déterminer cette quantité d'eau par thermogravimétrie.

On utilise une thermobalance type ADAMSL, avec une vitesse de chauffe de 75° C.H<sup>-1</sup>.

### III - 5 - 4 - Analyse radiocristallographique

Les diagrammes de poudre sont effectués sur un appareil C.G.R. dictybloc à tube scellé industriel AC 321 à anticathode de cuivre. Un monochromateur à cristal de quartz courbe permet de séparer les radiations K $\beta$  et K $\alpha_2$  et d'obtenir un foyer très fin.

On utilise la radiation K $\alpha_1$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ . L'échantillon est placé sur un support tournant au centre d'un goniomètre. Le faisceau incident est fixe et le faisceau diffracté arrive sur un compteur GEIGER-MULLER placé à la périphérie du goniomètre et animé d'un mouvement de rotation deux fois plus rapide que le porte échantillon.

Un dispositif électronique mesure le nombre d'impulsions reçues par le compteur et commande le dispositif d'enregistrement. On obtient ainsi un diagramme tel que l'intensité relative des raies de diffractions est directement mesurable.

Tous les ferrocyanures de nickel obtenus pour différents rapports de réactif sont séchés à 100° C, puis broyés en poudre.

Les méthodes expérimentales nous permettront de déterminer les résultats suivants :

- Mécanisme de réaction ferrocyanure - nickel et la composition de quelques précipités.
- Domaine des solutions colloïdales et leur formation. Etude de quelques solutions.



# IV - R E S U L T A T S   O B T E N U S

=====

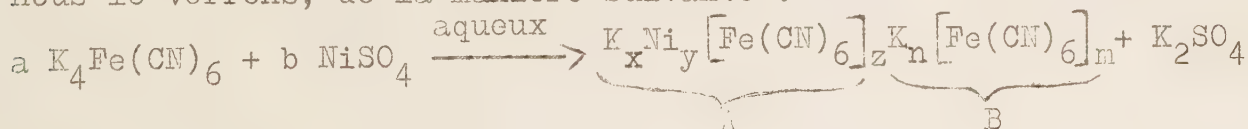
Au cours des premiers essais de la réaction ferrocyanure nickel en milieu aqueux, nous avons remarqué la formation d'un produit insoluble, se séparant relativement bien des eaux mères et d'une partie en suspension formant une solution de type colloïdal. Ces solutions colloïdales disparaissaient pour certaines concentrations relatives des réactifs. Nous avons donc été amené à définir les quantités de réactifs utilisés afin de connaître à chaque instant l'état de cette réaction. D'autre part, nous avons vu dans la bibliographie l'importance de certains paramètres au cours de la réaction.

Nous avons donc commencé par étudier la réaction en elle-même, à l'équilibre, et son domaine d'existence en fonction des divers paramètres. Dans un deuxième temps, nous avons isolé le produit insoluble se composant de précipité pur et de produits d'adsorption, et nous l'avons analysé d'une manière aussi complète que possible. Enfin, après une synthèse des résultats obtenus, nous tenterons d'interpréter le mécanisme de cette réaction.

Une deuxième partie du travail est consacrée à l'étude de quelques solutions colloïdales qui permettront de voir surtout l'intérêt de certaines méthodes d'études.

## IV - 1 - Etude de la formation et de la composition du ferrocyanure de Nickel.

La réaction entre le ferrocyanure de potassium et le sulfate de nickel en milieu aqueux peut être schématisée, comme nous le verrons, de la manière suivante :





Nous utiliserons dans la suite de l'exposé les rapports suivants, qui seront presque toujours cation, l'anion étant le anion ferrocyanure.

$$(R_{Ni})_{init} = \frac{[Ni^{++}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \text{ mis initialement}$$

$$(R_{Ni})_{init} = \frac{b}{a}$$

De même pour le précipité, nous aurons :

$$(R_{Ni})_{pr} = \frac{[Ni^{++}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \text{ dans le précipité}$$

$$(R_{Ni})_{pr} = \frac{y}{z + m}$$

$$(R_K)_{tot} = \frac{[K^+]^m}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \text{ potassium total}$$

$$(R_K)_{total} = \frac{x + n}{z + m}$$

Nous parlerons aussi du rapport :

$$R_{Cs} = R_K \text{ échangeable} = \frac{\text{potassium échangeable}}{\text{Ferrocyanure}}$$

$$R_{Cs} = \frac{x}{z + m}$$

Si ces rapports sont différents et se rapportent par exemple à un autre cation, nous le mettrons en indice supérieur :

$$R_{Cs}^{Ni} = \frac{[Cs^{++}]}{[Ni^{++}]}$$

Les rapports des parties A et B seront définis ultérieurement.

Nous verrons que le rapport  $(R_{Ni})_{init} \sim 1$  est celui pour lequel nous avons la solution la plus colloïdale et que pour  $(R_{Ni})_{init} = 1,5$ . Ce caractère disparaît complètement. Nous prendrons donc cette dernière valeur pour centre d'intérêt et étudierons tous les phénomènes correspondant aux rapports compris entre zéro et trois.



#### IV - 1 - 1 - Domaine d'existence de la réaction

##### a) Influence du PH d'origine

A une solution contenant 200 mg/l de ferrocyanure, mis à un PH déterminé, on ajoute une solution de nickel à 10 mg/l/mn de manière à ce que le rapport  $(R_{Ni})_{init}$  varie en augmentant.

Une série de courbes potentiométriques est enregistrée en fonction du rapport  $(R_{Ni})_{init}$  (figure 19). Ces courbes présentent deux sauts de potentiel nettement séparés. Les valeurs de ces rapports sont reportés sur la figure 20. Ce qui nous conduit à deux courbes distinctes (1) et (2). Elles mettent en évidence l'importance des zones de PH inférieure à 4 et supérieure à 10, pour lesquelles les composés se forment avec un certain retard qui dépend du PH. Par contre, entre ces deux zones, ils sont indépendants du PH et se produisent pour des rapports sensiblement égaux à 1,25 et 1,40.

Pour des PH  $> 10$ , la formation d'hydroxyde de nickel (ou de sulfate de nickel basique) est telle que le nickel ajouté se partage entre cet hydroxyde et le ferrocyanure. La réaction demande apparemment beaucoup plus de réactif.

Pour des PH  $< 4$ , le phénomène est moins important. La réaction est sans doute retardée par un accroissement de la force ionique du milieu.

La même manipulation consiste à mesurer le potentiel zéta des particules (ou ZP) en fonction du rapport initial pour quelques PH, (3,6 - 5,6 - 9,6) figure 21, et un changement de polarité se manifeste pour un rapport  $(R_{Ni})_{init} \approx 1,45$ . Les courbes correspondant aux PH 5,6 et 9,6 présentent une différence fondamentale. Pour un potentiel zéta nul, la première courbe change de polarité alors que la deuxième reste négative. Il a semblé intéressant de mesurer ce potentiel à PH 9. On remarque un phénomène curieux : les solutions montrent un mélange de



particules de charges positives et négatives, si bien qu'il est impossible de connaître la valeur absolue des charges. L'importance du PH est sans doute mieux illustrée par les courbes de variation du Z.P en fonction de ce PH et ce, pour différents rapports initiaux (figure 22). Plusieurs remarques s'imposent :

- La courbe de rapport  $(R_{Ni})_{init} = 1,45$  est celle qui se rapproche le plus de la zone des Z P nuls et elle varie de -10 à + 10 mV pour des PH compris entre 4 et 10

Seules les particules dont les rapports sont supérieurs à 1,45 changent de polarité à condition que le PH soit inférieur à 9,5. Au delà de ce PH et pour des rapports inférieurs elles sont toujours négatives.

- Les solutions colloïdales pour lesquelles  $(R_{Ni})_{init} \sim 1$  restent stables quelque soit le PH compris entre 3 et 10. Ces résultats ont aussi été mis en évidence grâce au photo-gonio-diffusomètre.

Le tableau suivant donne approximativement les PH correspondant aux potentiels zéta nuls pour différents rapports  $(R_{Ni})_{init}$  :

| $(R_{Ni})_{init}$ | 1,45 | 1,64 | 2,0 | 2,09 |
|-------------------|------|------|-----|------|
| PH                | 5    | 8,2  | 9,5 | 9,7  |

De ces premiers essais on peut tirer les conclusions suivantes :

1) Les composés obtenus pour des PH compris entre 4 et 10 sont identiques.



## 2) Le premier composé mis en évidence (1)

R = 1,25 forme en solution une suspension stable. Il représente sans doute une étape au cours de la formation du composé

$(R_{Ni})_{init} = 1,40$ , dont le ZP est pratiquement nul à tout PH.

Nous travaillerons dans une zone de PH sensiblement neutre, sans chercher à le faire varier par une méthode d'addition de réactifs, ce qui modifierait la force ionique du milieu. Nous aurons donc en présence simplement les réactifs initiaux.

### b) Influence de la concentration des réactifs

Nous n'avons trouvé aucune influence sensible sur les produits de réaction. La concentration fait légèrement varier le PH mais surtout la force ionique du milieu qui se traduira par une plus ou moins grande stabilité des solutions colloïdales pour les rapports  $(R_{Ni})_{init}$  inférieurs à 1,40.

Nous emploierons donc différentes concentrations :

- fortes (0,3 à 0,5 M) pour l'étude de la réaction
- faible (0,1 à 0,2 M) pour l'étude des solutions colloïdales.

### c) Ordre d'addition des réactifs

Les courbes potentiométriques sont différentes suivant l'ordre d'addition des réactifs. Nous avons voulu voir si ce phénomène se reproduisait avec un autre ferrocyanure métallique et nous avons comparé les résultats obtenus dans les mêmes conditions (0,3 M en  $Me^{2+}$  et 0,5 M en  $Fe(CN)_6^{4-}$ ) avec le nickel et le cobalt. Un certain nombre d'essais ont permis de déterminer une valeur moyenne :

#### 1) Addition du métal dans le ferrocyanure

Nickel : Les variations de potentiel varient dans le même sens.

$$(R_{Ni})_{init} = 1,30 \pm 0,05 \quad \text{et} \quad 1,45 \pm 0,05$$



Cobalt : Les variations de potentiel varient dans le même sens jusqu'à une valeur de  $(R_{Co})_{init} = 1,30 \pm 0,02$ , puis change de sens.

## 2) Addition de ferrocyanure dans la solution de métal

L'évolution du potentiel est identique dans les deux cas et change de sens pour les valeurs suivantes :

$$(R_{Ni})_{init} = 1,43 \pm 0,04$$

$$(R_{Co})_{init} = 1,30 \pm 0,01$$

Les résultats obtenus sont à peu près identiques. La réaction d'addition d'une solution de ferrocyanure dans une solution métallique semble beaucoup plus nette et met en évidence un seul composé pour le nickel. Au rapport  $(R_{Ni})_{init} = 1,30$ , doit correspondre une étape intermédiaire.

Nous pouvons donc affirmer que l'influence de l'ordre d'addition des deux réactifs est négligeable et que nous avons les composés suivants :

$$(R_{Ni})_{init} = 1,43 \pm 0,05$$

$$(R_{Co})_{init} = 1,30 \pm 0,02$$

La réaction ferrocyanure - nickel peut avoir lieu quels que soient la concentration des réactifs, leur ordre d'addition et le PH, pourvu qu'il soit compris entre 4 et 9. Il se forme toujours un même composé pour un rapport

$$(R_{Ni})_{init} = 1,43 \pm 0,05$$



$\Delta E \uparrow$  mV

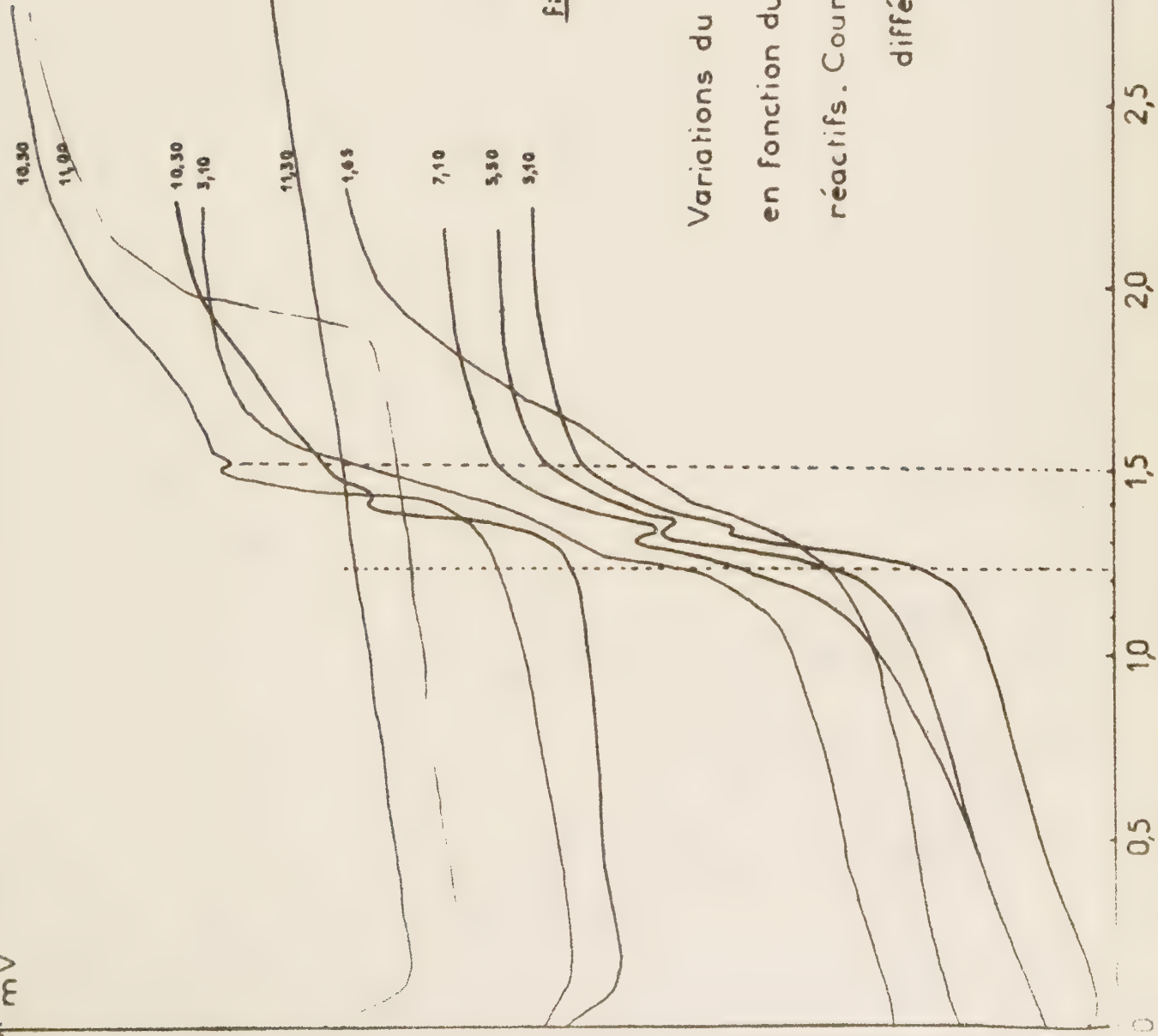


Figure 19

Variations du potentiel de la solution  
en fonction du rapport initial des  
réactifs. Courbes enregistrées pour  
différents PH

$Fe(CN)_6^{4-}$  200 mg/l  
 $Ni^{2+}$  10 mg/l/mn

0 0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5  $(R_{Ni})_{init}$



$(R_{Ni})_{init}$

2,00

1,80

1,60

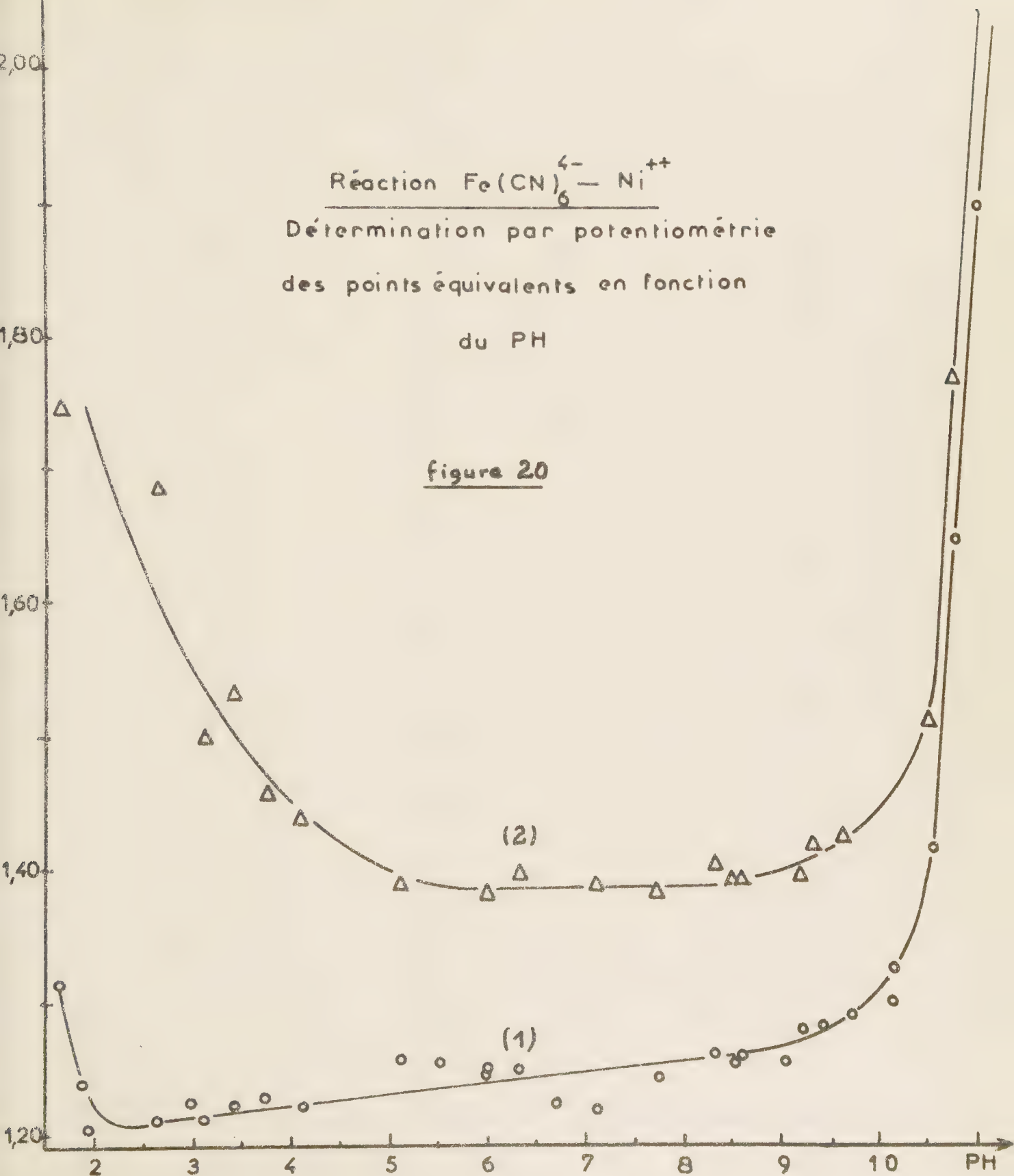
1,40

1,20

Réaction  $Fe(CN)_6^{4-} - Ni^{++}$

Détermination par potentiométrie  
des points équivalents en fonction  
du PH

figure 20





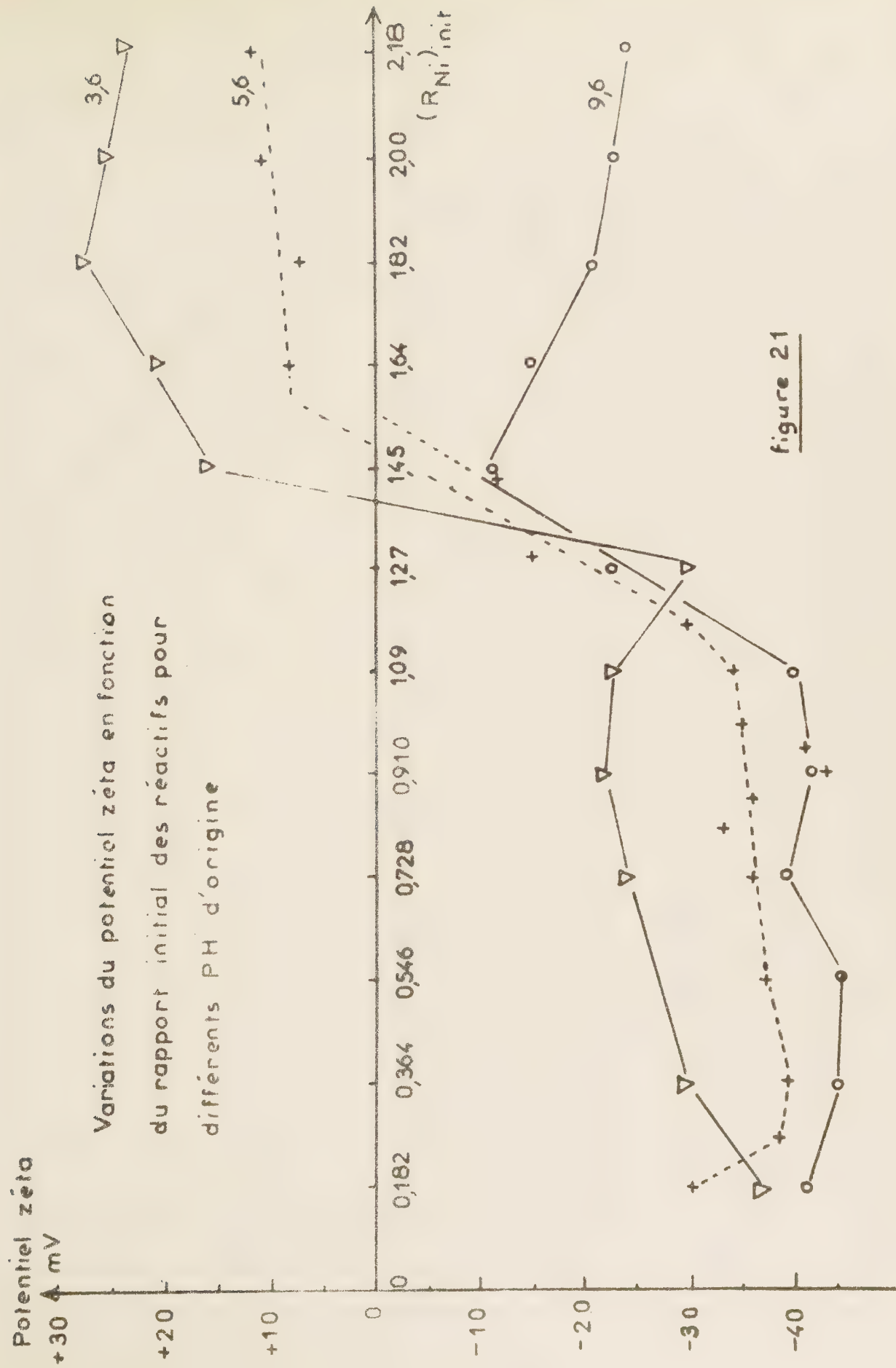
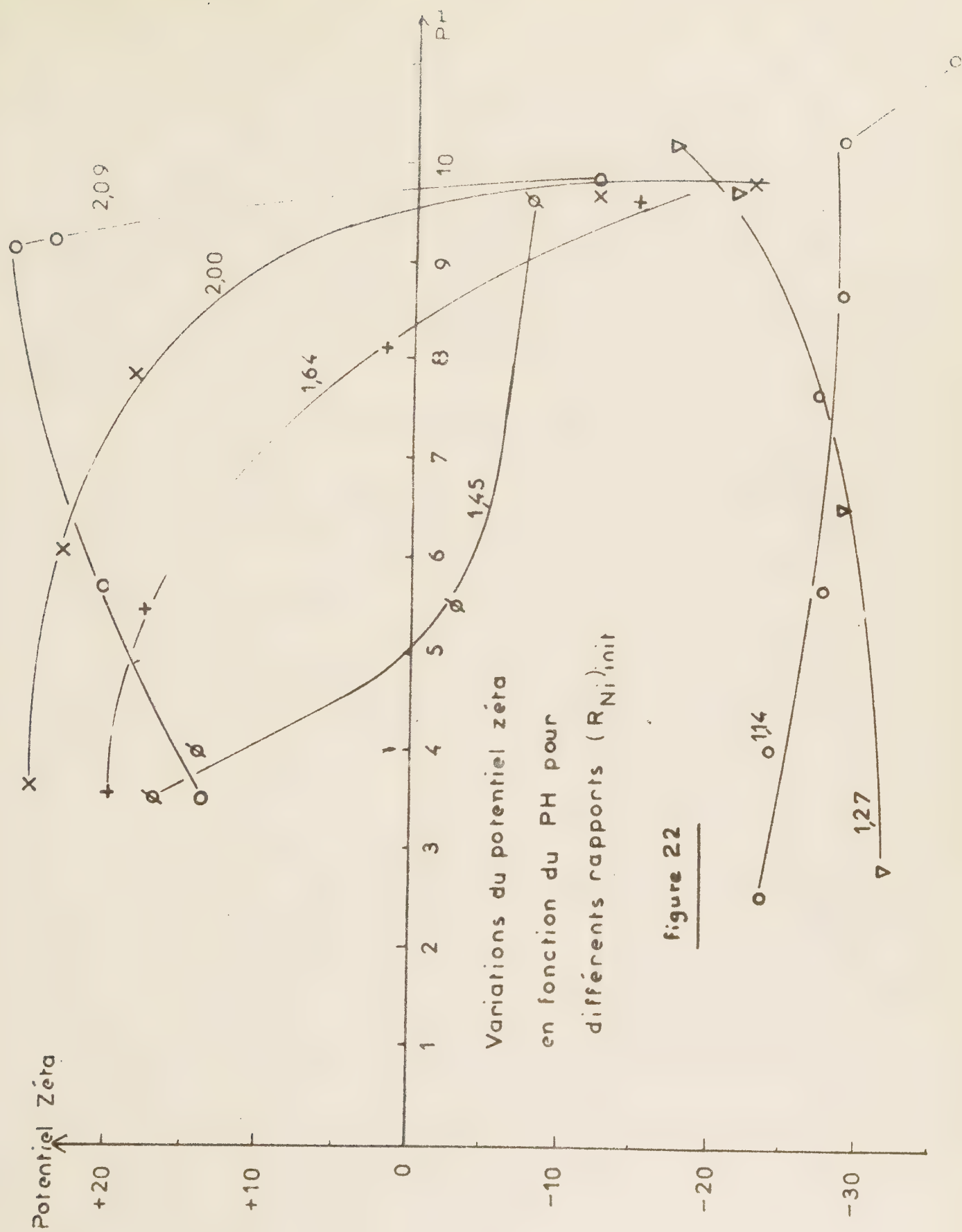


figure 21





Variations du potentiel zétra  
 en fonction du PH pour  
 différents rapports ( $R_{Ni/init}$ )

figure 22



#### IV - 1 - 2 - Etude de la réaction Ferrocyanure - nickel

Grâce à un certain nombre de mesures nous obtenons des résultats qui constituent les pièces du mécanisme de réaction. Nous tenterons d'assembler logiquement toutes ces pièces afin d'expliquer la formation de ferrocyanure de nickel. Le plus souvent possible, surtout lorsque le phénomène semblera illogique, nous ferons un parallèle avec le ferrocyanure de cobalt pour confirmer les résultats trouvés.

##### 1) Mesure de conductivité

Les réactifs utilisés sont très dilués :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 40\text{mg/l}$ . On mesure alors avec précision les variations de résistivité de la solution (figure 23). Un changement du sens de variation pour un rapport  $(R_{\text{Ni}})_{\text{init}} = 1,43$  montre que le composé formé devient parfaitement insoluble.

Signalons, avec quelques réserves, quelques changements de pentes qui pourraient correspondre à des phénomènes que nous rencontrerons ultérieurement. Ils se produisent pour les valeurs suivantes de  $(R_{\text{Ni}})_{\text{init}}$  :

0,5      1,0      1,8      2,25      2,75

Dans les mêmes conditions, nous avons fait réagir des ions ferrocyanures (40 mg/l) avec les ions  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{Al}^{+++}$  (figure 23 bis). Il faut respectivement 10,1 et 4,8 mg/l de ces cations pour obtenir un produit insoluble contre 15,8 mg/l d'ions  $\text{Ni}^{++}$ . Nous avons exactement le même type de réaction dans les trois cas. En effet, d'après le tableau suivant, la quantité de charges consommées pour 40 mg/l d'ions ferrocyanure est identique dans les trois cas.



RESISTIVITE  
 $\Omega \times cm \times \frac{v+n}{v} \times 10^{-2}$

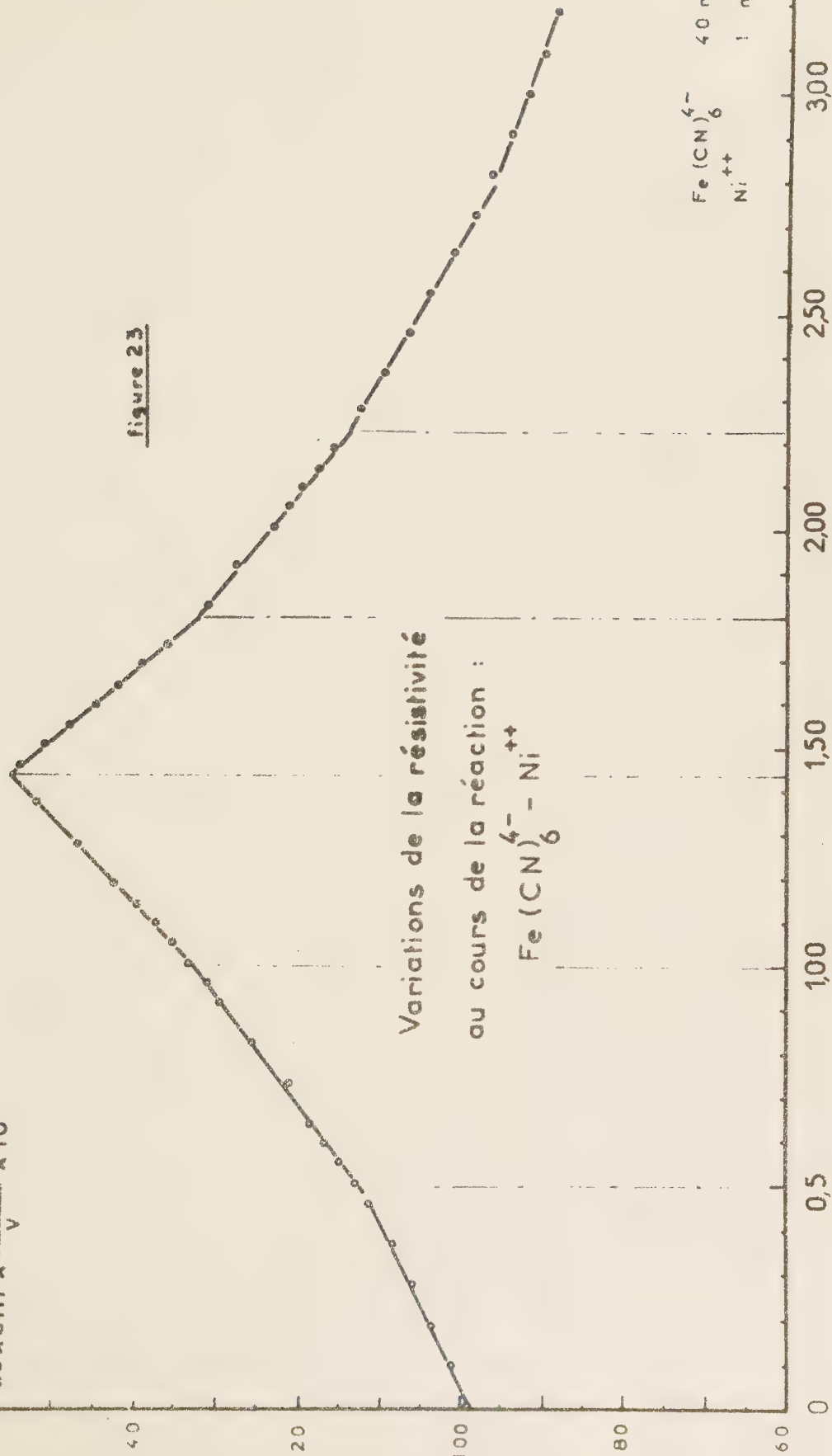


Figure 23



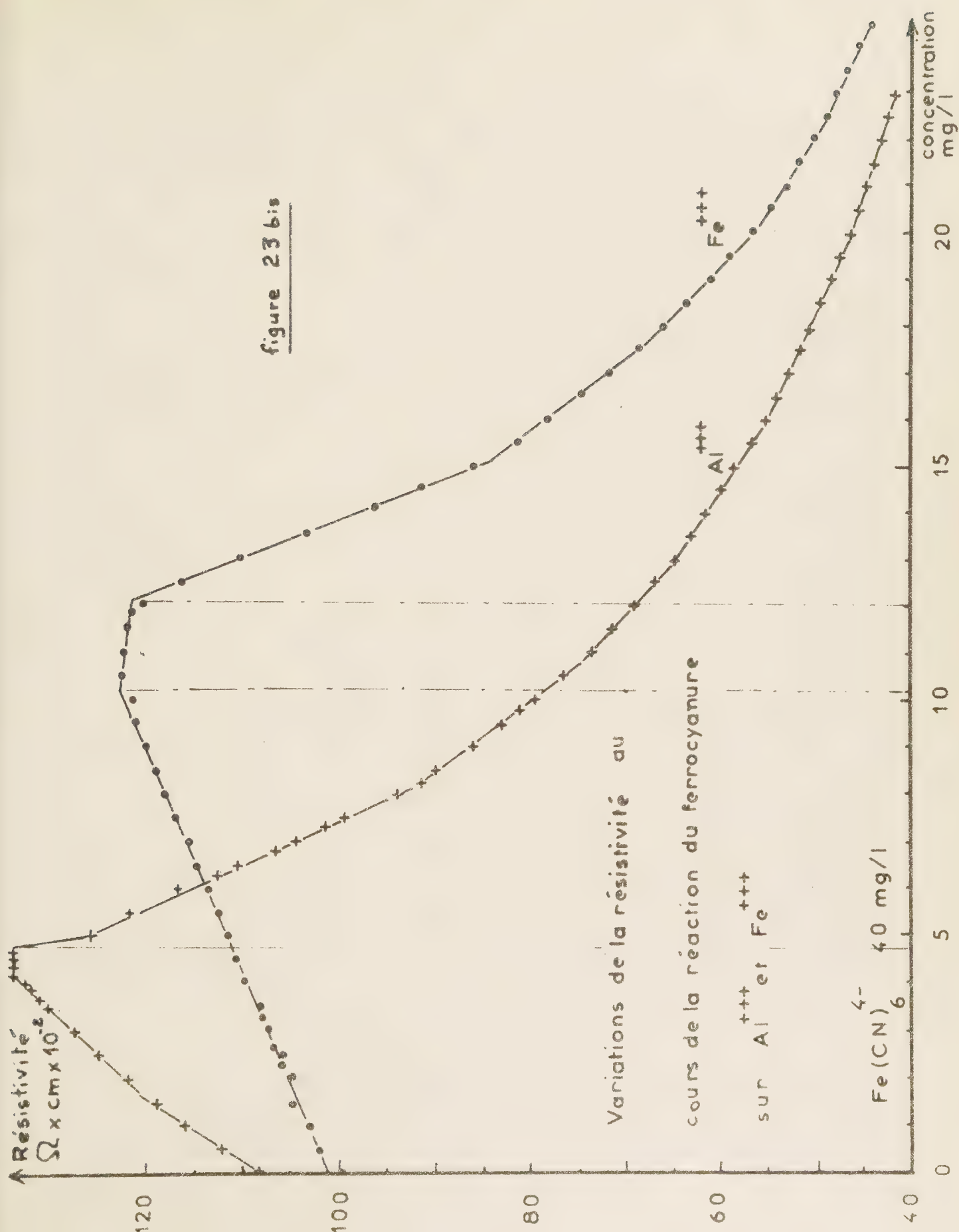


figure 23 bis

Variations de la résistivité au  
cours de la réaction du ferrocyanure  
sur  $Al^{+++}$  et  $Fe^{+++}$



concentration  
mg/l



|                                                            |                             |                               |                              |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Cations ajoutés à<br>40 mg/l $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | $\text{Al}^{+++}$<br>M = 27 | $\text{Fe}^{+++}$<br>M = 55,6 | $\text{Ni}^{++}$<br>M = 58,7 |
| Charge des cations<br>en méq/l                             | 111                         | 54                            | 34                           |
| Concentration en mg/l<br>du cation au point<br>équivalent  | 4,8                         | 10,1                          | 15,8                         |
| Quantité de charges<br>consommées meq                      | 543                         | 545                           | 537                          |

## 2) Mesure de potentiel zéta et de potentiométrie

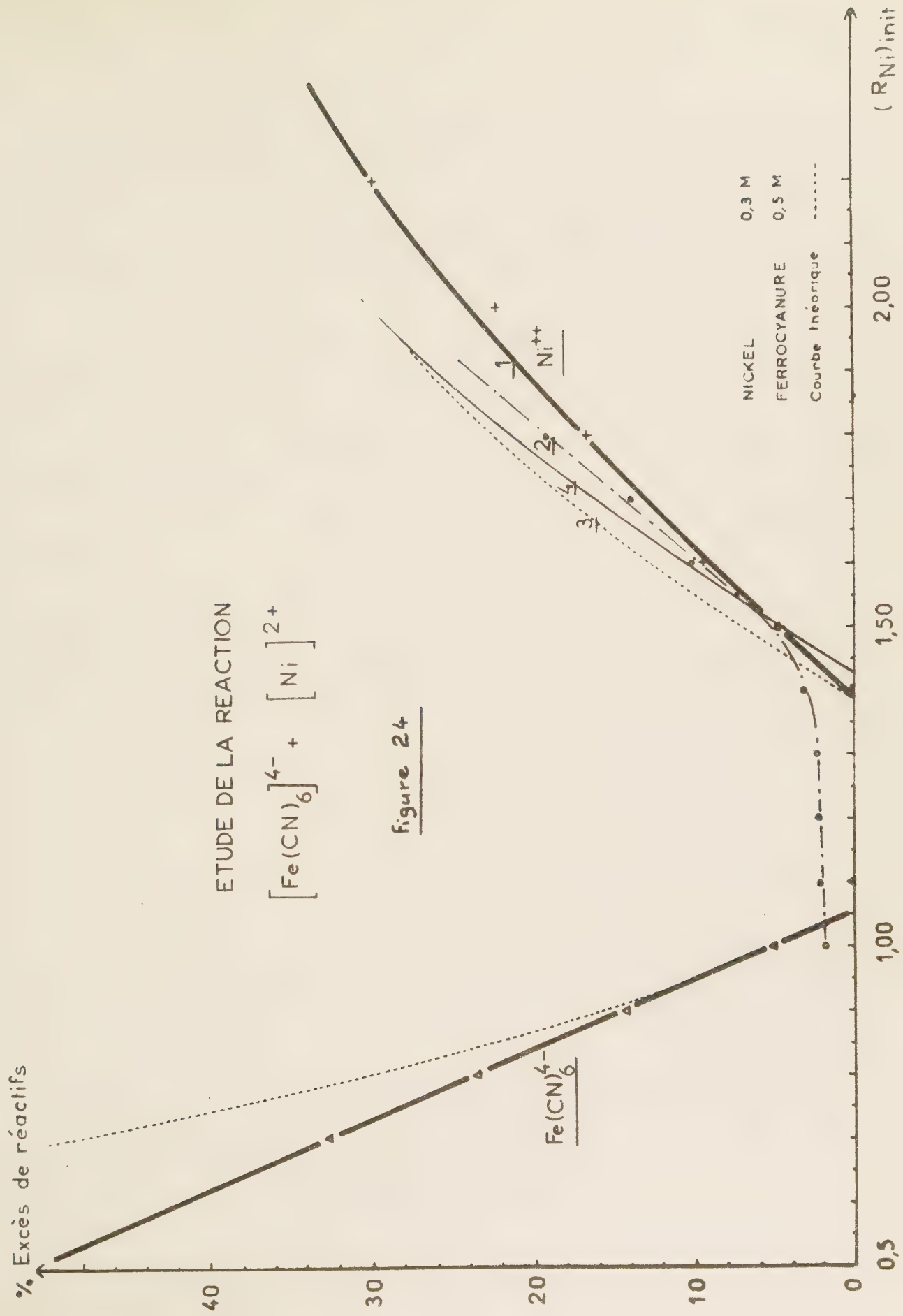
La potentiométrie a donc conduit à mettre en évidence un composé final pour une valeur moyenne de  $(R_{\text{Ni}})_{\text{init}} = 1,40$ .

Par mesure de potentiel zéta, nous retrouvons sensiblement cette valeur pour un ZP nul (figure 21). Ce point correspond à un changement de polarité de la charge électrique des particules. Pour un rapport inférieur à 1,40, ces particules sont fortement négatives, pour un rapport supérieur, elles sont faiblement positives. Nous expliquerons tous ces phénomènes lorsque nous aurons toutes les données.

## 3) Dosage d'excès de réactif

Le sens de la réaction, d'après la figure 24, se fait de droite à gauche, à partir d'une solution de nickel 0,3 M dans laquelle on ajoute le ferrocyanure 0,5 M. Après une décantation







de 20 heures, l'analyse des réactifs en excès nous conduit aux différentes courbes :

(1) représente, dans la partie droite, l'excès de nickel (ions  $\text{Ni}^{++}$ ) dosé par les méthodes classiques ; à gauche l'excès de ferrocyanure.

(2) traduit, par analyse radiométrique, la quantité totale de nickel dans le surnageant, nickel sous forme ionique et sous forme de composé insoluble en suspension.

(3) en pointillé, est la quantité théorique d'excès de nickel et de ferrocyanure.

(4) courbe théorique se rapprochant le plus de (1) et (2).

Pour un rapport initial  $(R_{\text{Ni}})_{\text{init}} = 1,40$ , le nickel contenu dans la solution réagit quantitativement avec le ferrocyanure. L'excès de ferrocyanure est ensuite " adsorbé " par le précipité jusqu'au rapport 1,05. Au delà il réapparaît en solution.

La réaction se passe donc en trois temps :

1)  $(R_{\text{Ni}})_{\text{init}} > 1,40$       excès de nickel

a) le surnageant contient une suspension colloïdale : courbes (1) et (2) non confondues

b) l'excès de nickel est en partie adsorbé par le précipité en cours de formation. Cette quantité théorique est représentée par la différence entre les ordonnées d'un point des courbes (1) et (3).

$(R_{\text{Ni}})_{\text{init}} = 1,40$  : formation du composé ; tout le nickel

réagit avec le ferrocyanure.

(La courbe 4 aurait une valeur limite de 1,43).



$$2) 1,05 < (R_{Ni})_{init} < 1,40 \quad \text{Aucun excès de}$$

réactif. Le ferrocyanure disparaît au fur et à mesure. Son "adsorption" par le précipité sera étudiée ultérieurement.

$$3) (R_{Ni})_{init} < 1,05 \quad \text{Le ferrocyanure est}$$

alors en excès. La solution est colloïdale avec des particules négatives.

Les mêmes essais ont été effectués sur le ferrocyanure de cobalt (figure 25). Les résultats sont du même type, et les valeurs des rapports correspondent avec ceux déjà cités, c'est à dire :

$$(R_{Co})_{init} = 1,25 \quad (\text{théorique} : 1,30)$$

$1,10 < (R_{Co})_{init} < 1,25$  " adsorption " du ferrocyanure. De plus l'excès de réactif est en partie adsorbé par le précipité.

D'ores et déjà, nous pouvons faire certaines analogies entre les solutions colloïdales dont les particules sont positives et l'adsorption de  $Ni^{++}$  par ces particules ; entre les particules colloïdales négatives et l'adsorption d'ions  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Il semble donc que les charges des particules soient dues aux types d'ions adsorbés.

#### IV - 1 - 3 - Etude de la composition du ferrocyanure de nickel

Nous avons dosé les éléments constitutifs du ferrocyanure de nickel précipité (par rapport au ferrocyanure contenu dans le précipité). L'étude des variations de ces quantités par rapport aux réactifs ajoutés initialement, nous permet de tirer un certain nombre de conclusions.



% Excès de réactifs

ETUDE DE LA REACTION



figure 25

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

$\text{Co}^{++}$

(3) (2) (1)

(%CoX100)

COBALT 0,3 M

FERROCYANURE 0,5 M

Courbe théorique

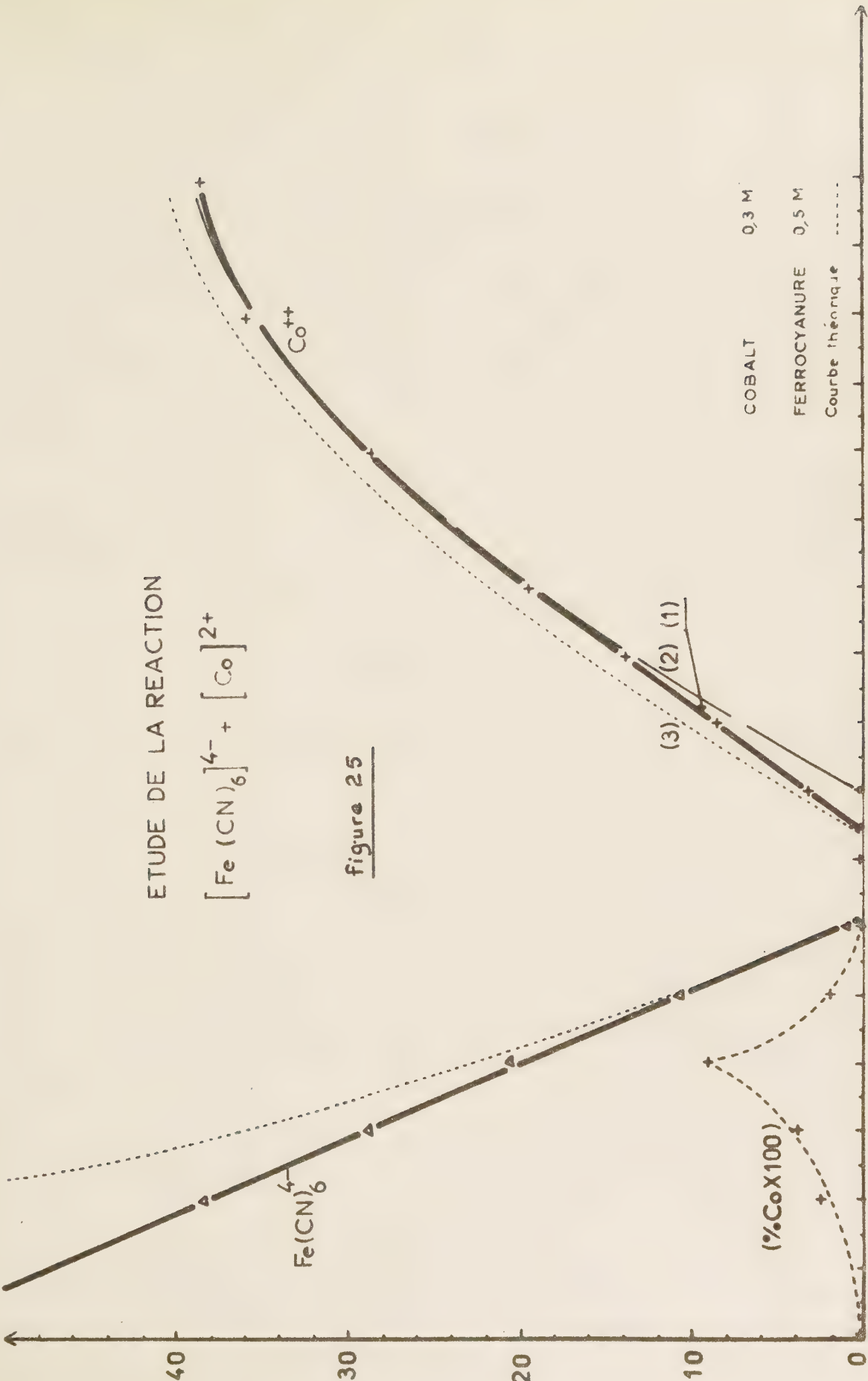
0,5

1,00

1,50

2,00

$(R_{\text{Co}})_{\text{init}}$





# A - Dosage de nickel $(R_{Ni})_{pr}$

La figure 26 met en évidence la composition en nickel du ferrocyanure, lors de sa formation, à l'équilibre (26-1). Ce composé ainsi formé a adsorbé une grande partie des particules se trouvant dans les eaux-mères. Ces particules seront pour une part le produit de réaction  $K_2SO_4$  et d'autre part, suivant le rapport initial, les réactifs en excès. Cette courbe est déterminée par bilan des réactifs ajoutés.

La courbe 26-2 représente  $(R_{Ni})_{pr}$  vrai, car tous les produits d'adsorption de surface ont été éliminés par lavage prolongé du précipité.

La comparaison de ces deux courbes nous indique :

$$1) \underline{(R_{Ni})_{init} > 1,40}$$

L'adsorption de nickel et sa désorption. Le rapport  $(R_{Ni})_{pr}$  reste constant et voisin de 1,35.

$$2) \underline{1,05 (R_{Ni})_{init} < 1,40}$$

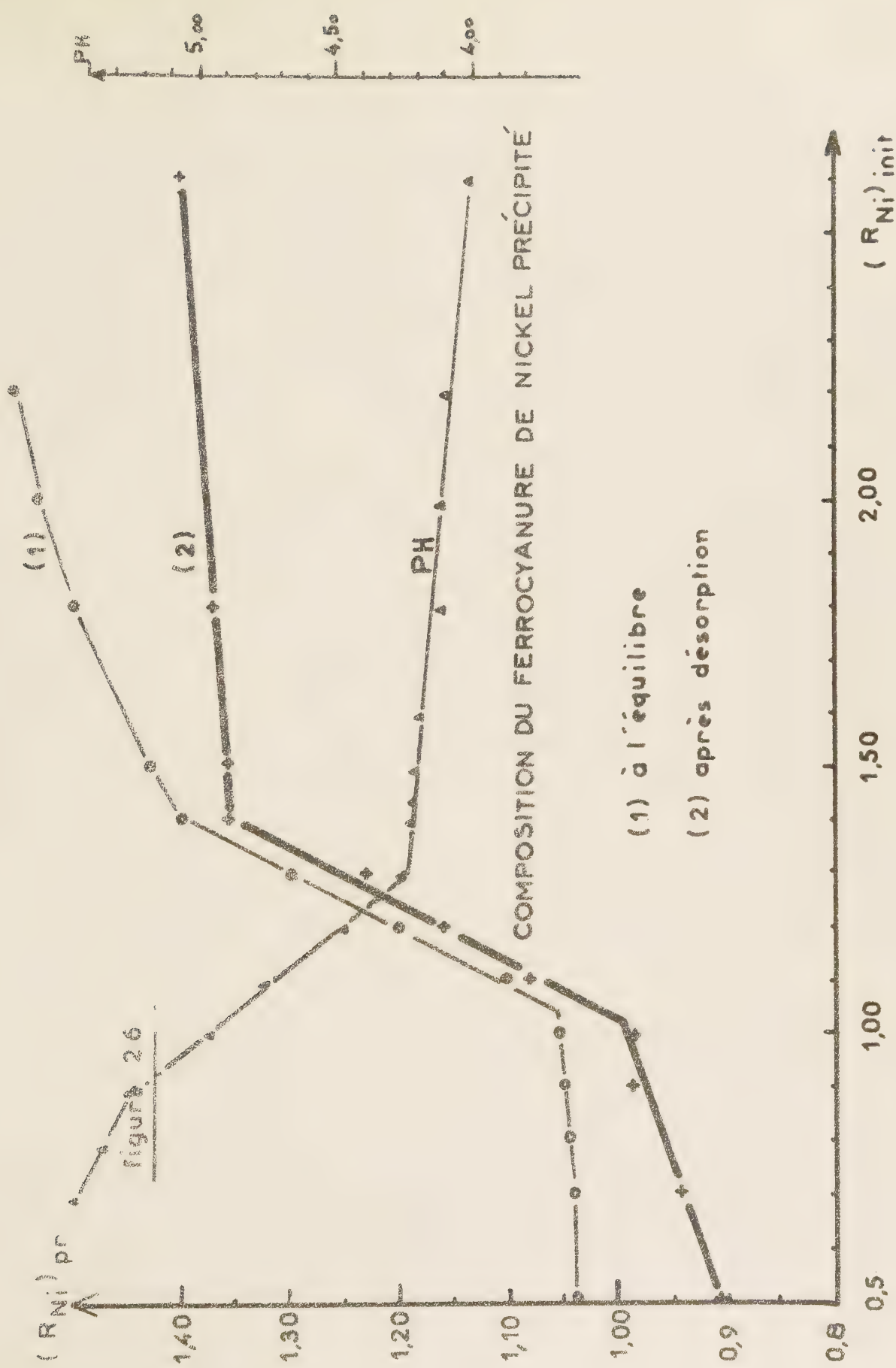
Le phénomène d'"adsorption" de ferrocyanure n'est pas réversible sauf pour un très faible pourcentage : (les courbes 1 et 2 ne sont pas totalement confondues. Ceci nous montre que la majeure partie du ferrocyanure ajouté s'est intégré dans le précipité. En effet, le rapport  $(R_{Ni})_{pr}$  décrit linéairement en fonction de l'augmentation d'ions ferrocyanure de 1,35 jusqu'à une valeur voisine de 1.

Nous pouvons déjà supposer que nous avons une solution solide d'insertion.

$$3) \underline{(R_{Ni})_{init} < 1,05}$$

D'après la courbe d'excès de réactifs, nous avons une





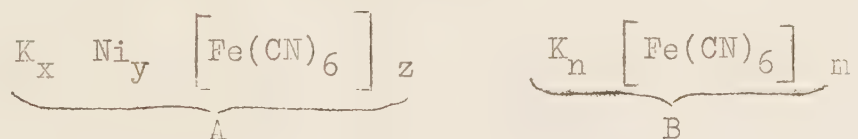


adsorption de ferrocyanure. Logiquement, cette partie de la courbe 2 devrait être au dessus de la courbe 1 puisque des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ont été éliminés par lavage. Or, nous trouvons l'inverse comme s'il y avait eu un départ de nickel, ou tout au moins un départ d'ions  $\text{Ni}^{++}$  supérieur à celui des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . On peut penser à un phénomène d'hydrolyse partielle du précipité, hydrolyse d'autant plus accentuée que les dimensions des particules sont plus petites. On se trouve en effet dans une région de stabilité maximum des colloïdes.

Tous ces phénomènes se retrouvent dans le cas du ferrocyanure de cobalt (figure 27). La zone de formation de solution solide est beaucoup plus étroite, par contre, l'adsorption semble beaucoup plus grande, et doit conférer aux suspensions des charges plus importantes. De plus, l'inversion de courbe pour des valeurs inférieures à 1,0 est encore plus flagrant. Une autre remarque s'impose : les quantités de cobalt retrouvées dans le précipité sont faibles et tendent vers une limite de  $(R_{\text{Co}})_{\text{pr}} = 1,12$  (valeur déjà signalée par TANANAEV et LEVIN) contre 1,35 pour le ferrocyanure de nickel.

#### B - Dosage du potassium

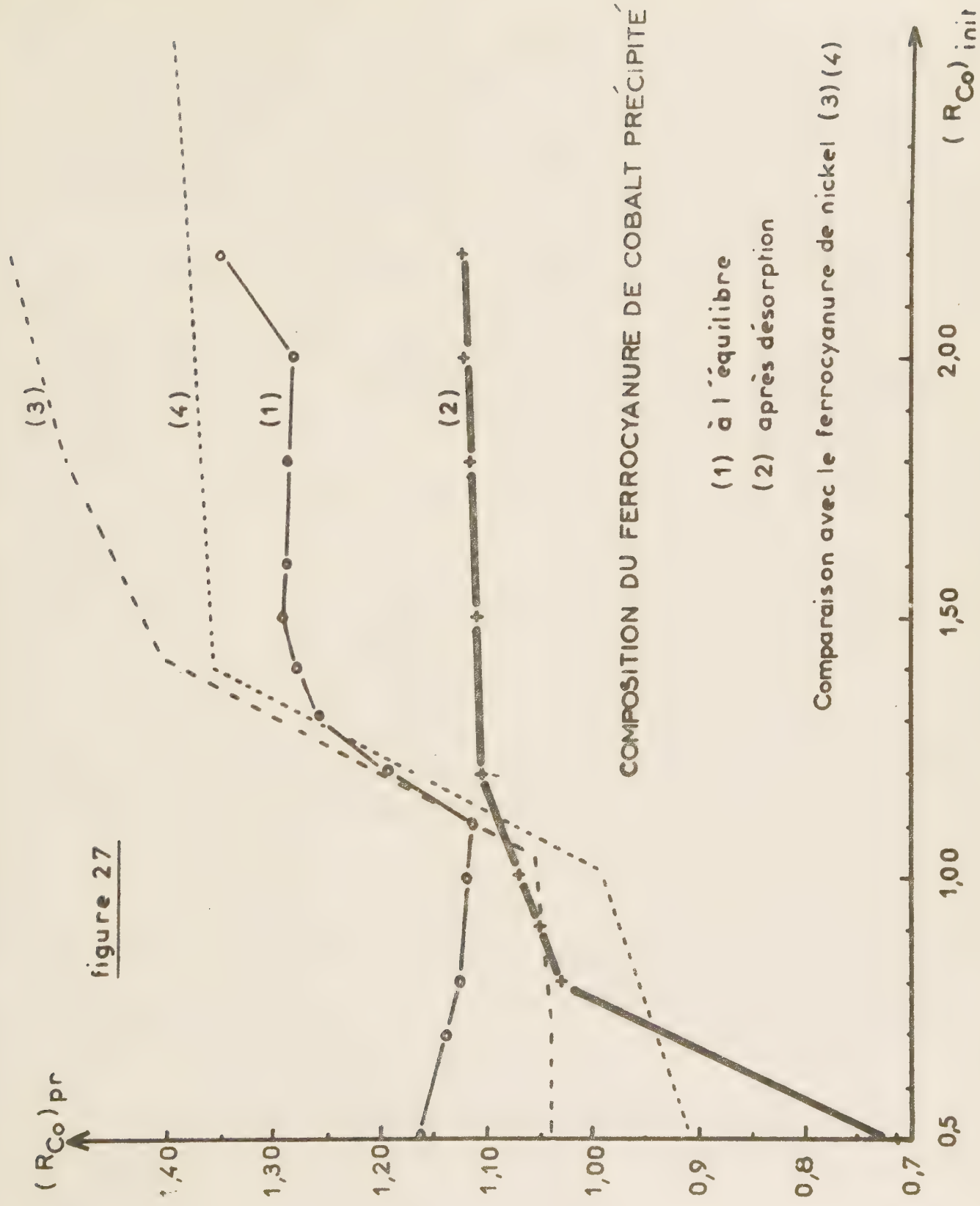
Nous avons formulé l'hypothèse d'une solution solide. La formule générale du composé serait du type :



Le ferrocyanure de potassium (B), partie adsorbée et entrant dans le réseau cristallin, contient un certain nombre d'ions potassium. Nous admettrons à priori que ces ions ne peuvent être échangés avec des ions Césium. Un support mécanique quelconque, macroporeux, ayant la possibilité d'absorber du ferrocyanure



figure 27





de potassium, ne sera pas pour cela un échangeur d'ion spécifique du césium. En déterminant la quantité totale de potassium retrouvée dans le précipité ( $K_X + K_N$ ) et, d'autre part, la quantité de potassium échangeable  $K_X$  (avec des ions  $Cs^+$ ), nous pourrions construire la formule du composé avec ses parties A et B.

a) Dosage du potassium total  $R_K$

Sur la figure 28, nous représentons la valeur de  $R_K$  expérimental (1) et  $R_K$  théorique (2).

La valeur théorique de  $R_K$  se déduit de celle du composé déterminé par  $(R_{Ni})_{pr}$  en respectant l'équilibre du ferrocyanure de nickel.

$$(x + n) + 2 y = 4 (m + z)$$

$$\frac{x + n}{m + z} = 4 - \frac{2 y}{m + z}$$

|                                               |
|-----------------------------------------------|
| $R_K \text{ théorique} = 4 - 2 (R_{Ni})_{pr}$ |
|-----------------------------------------------|

Le potassium total retrouvé dans le précipité est inférieur à la quantité théorique et ce d'une valeur constante, ce qui entraîne un certain déséquilibre électrique.

$$R_K < x_A + n_B \quad (\text{théorique})$$

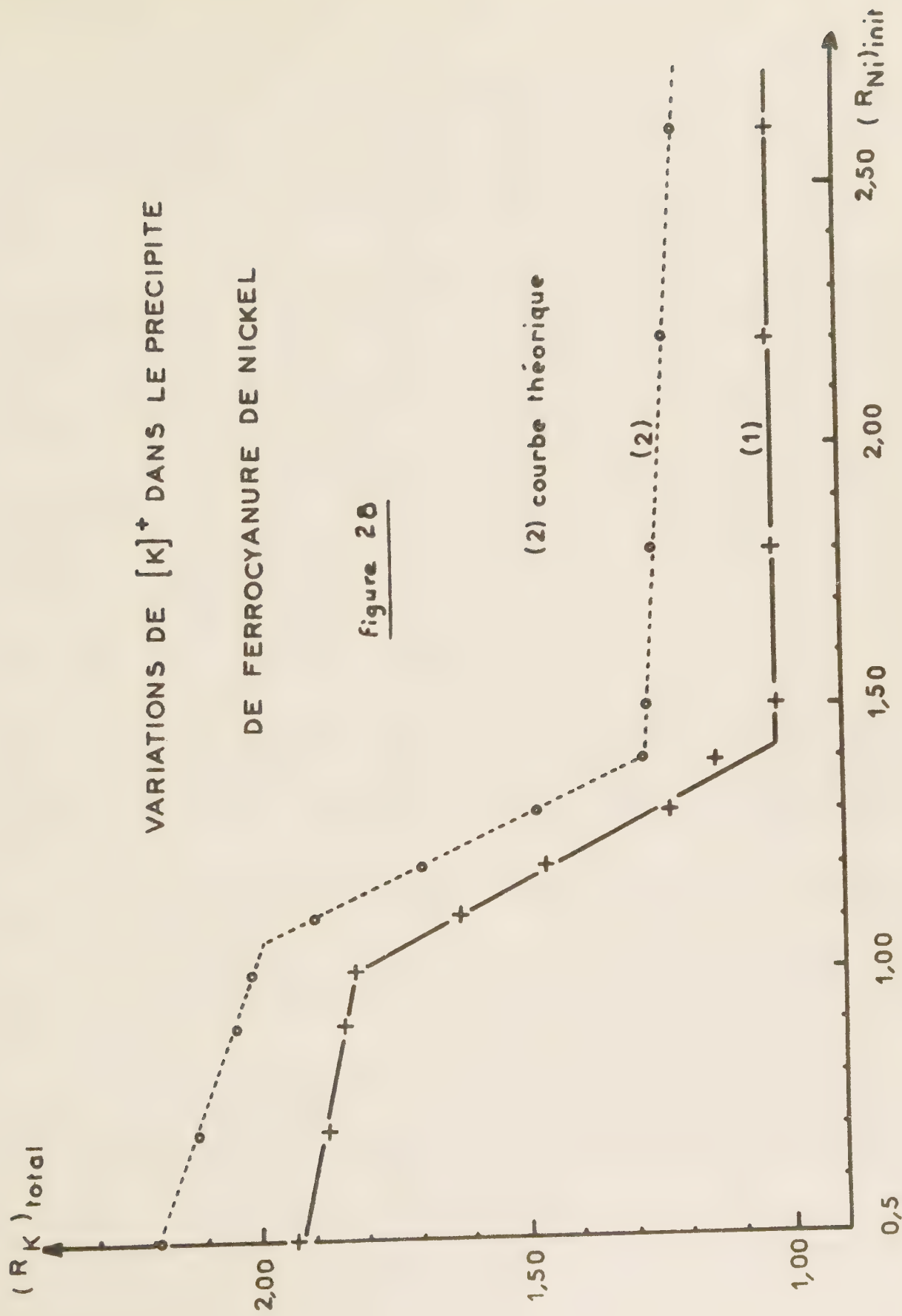
Le défaut de potassium peut se situer soit dans

A :  $x < x_A$  soit dans B  $n < n_B$ . Ce dernier cas semblerait le plus logique car sa solubilité et son coefficient de dissociation sont infiniment plus grands.

Nous remarquons deux points principaux :

- Les deux courbes présentent exactement les mêmes variations.





VARIATIONS DE  $[K]^+$  DANS LE PRECIPITE  
DE FERROCYANURE DE NICKEL

Figure 20

(2) courbe théorique

(1)

(2)



- La quantité de potassium en défaut est sensiblement constante. On peut encore exprimer ceci en disant que la quantité d'ions ferrocyanure adsorbée est constante.

#### b) Dosage du potassium échangeable

Nous exploitons le caractère spécifique des ferrocyanures métalliques de pouvoir échanger des ions potassium avec des ions césium. Ceci est appliqué dans les Centres Nucléaires afin d'éliminer le Cs des effluents radioactifs. Cette méthode nous permet donc de connaître le nombre d'ions potassium échangeables.

Une certaine quantité connue de ferrocyanure de nickel, sous forme de boue très finement divisée, est agitée pendant un temps déterminé avec une solution de césium, de concentration connue et marquée par un isotope radioactif  $^{137}_{55}\text{Cs}$ .

La mesure du surnageant après 20 heures de décantation nous donne les quantités de césium échangées.

La courbe  $(29-1) R_{\text{Cs}} = f(R_{\text{Ni}})_{\text{init}}$ , montre un maximum d'échange pour un rapport égal à 1,50 et un deuxième maximum pour  $R = 1,00$ . Les résultats obtenus pour des valeurs de  $R$  inférieures ne sont pas pris en considération, car nous sommes en pleine zone colloïdale.

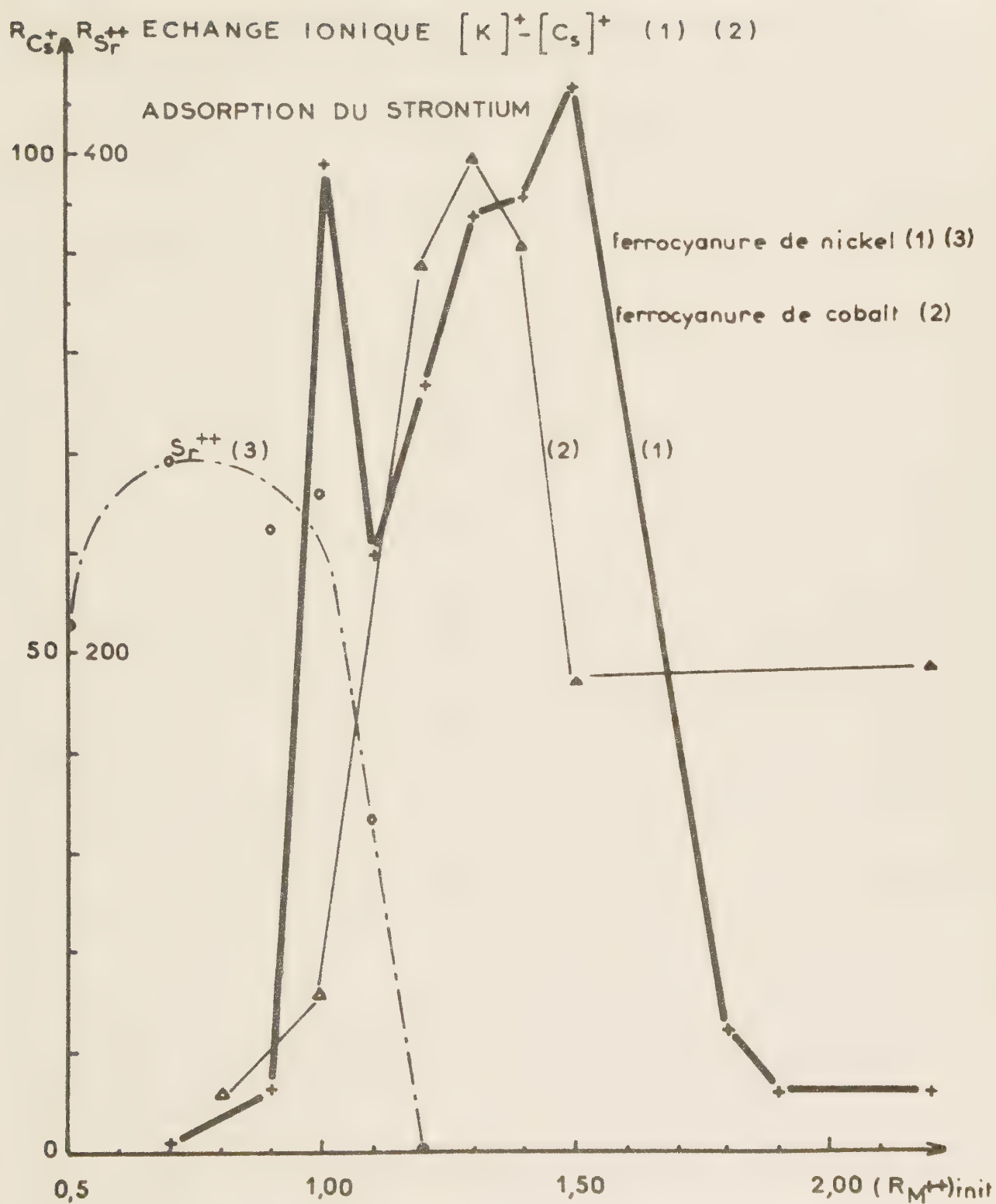
Le ferrocyanure de cobalt (29-2) a son maximum d'échange pour  $(R_{\text{Co}})_{\text{init}} = 1,30$ .

Nous avons affaire à un phénomène d'échange ionique pur  $\text{K}^+ \longleftrightarrow \text{Cs}^+$ . Nous le mettrons en évidence par mesure de potentiel zéta.

IL est intéressant de différencier échange ionique et adsorption. En effet, dans une autre expérience similaire, nous avons remplacé le césium par du strontium marqué ( $^{85+89}_{38}\text{Sr}$ ). Nous remarquerons sur la figure (29-3) une forte élimination du strontium seulement dans la partie colloïdale. Celle-ci est due



Figure 29





simplement à une adsorption par attraction électrique et neutralisation des charges des particules.

c) Détermination du maximum de potassium échangeable.

Il est intéressant de tracer la courbe  $R_{Cs}^K$  en fonction de  $(R_{Ni})_{init}$  (figure 30).

$$R_{Cs}^K = \frac{[Cs^+]}{[K^+]} = \frac{\frac{[Cs^+]}{[Fe(CN)_6]^{4-}}}{\frac{[K^+]}{[Fe(CN)_6]^{4-}}} = \frac{R_{Cs}}{R_K}$$

Le composé  $(R_{Ni})_{init} = 1,50$  contient le minimum de ferrocyanure de potassium adsorbé et au fur et à mesure que cette quantité augmente le rapport diminue. Ceci prouve bien que les ions potassium du ferrocyanure de potassium adsorbé ne sont pas échangeables. Il est donc très probable que la partie A du précipité conserve une structure constante et contient un certain nombre (constant) d'ions potassium échangeables.

Nous devons remarquer que le rapport entre les ions  $K^+$  échangeables et  $K^+$  total est au maximum égal à 1/10.

D'autre part, pour des valeurs de  $(R_{Ni})_{init} > 1,50$  nous devrions avoir un échange bien supérieur. Ceci pourrait s'expliquer par la charge électrique positive des particules qui auraient tendance à repousser le cation  $Cs^+$ . Il y aurait une diminution d'affinité.

d) Détermination de la part d'adsorption lors d'un échange ionique.

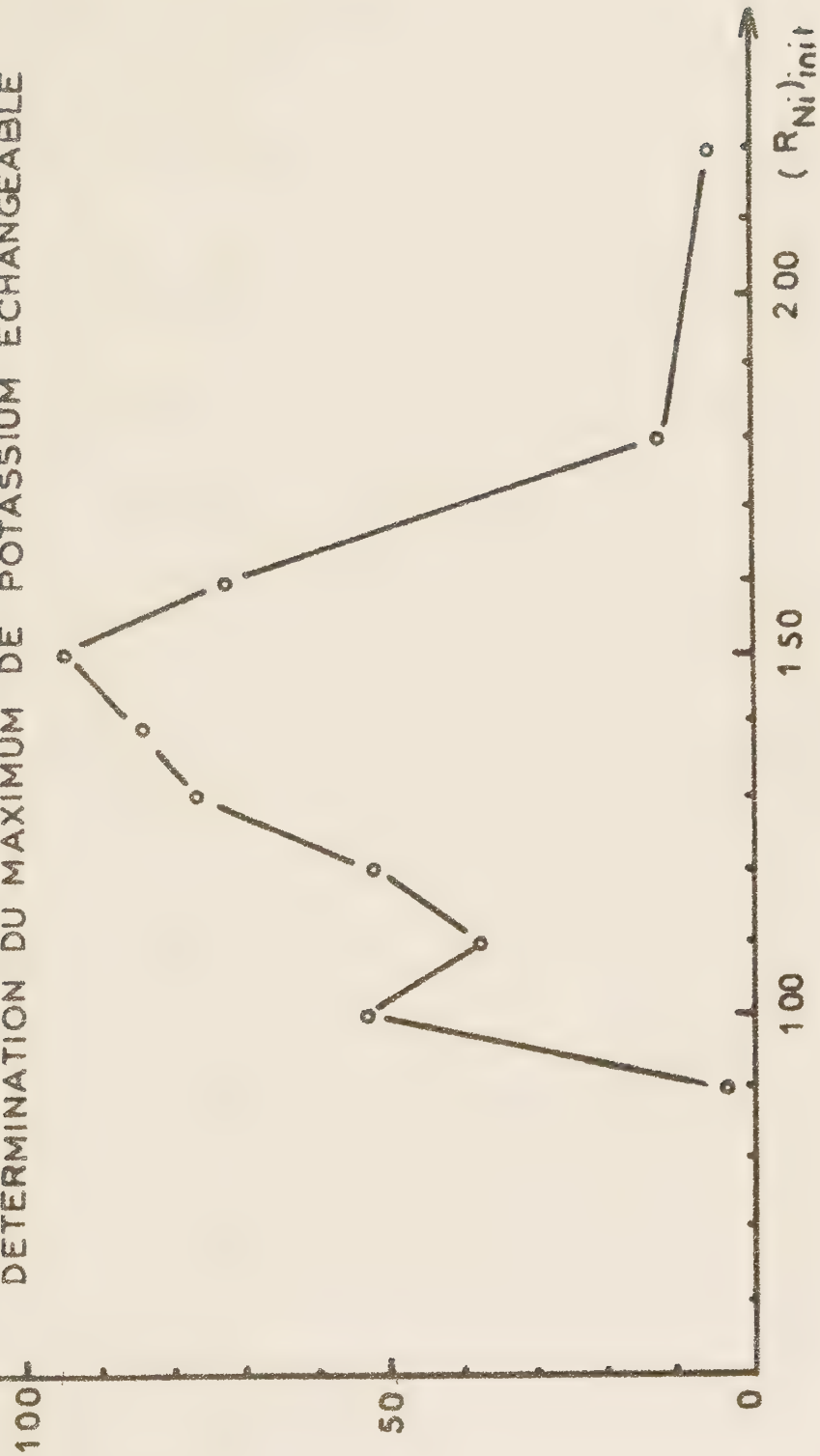
Nous avons fait un essai avec le ferrocyanure de cobalt



$\frac{[Cs]^+}{[K]^+} \times 10^3$

Figure 30

DETERMINATION DU MAXIMUM DE POTASSIUM ECHANGEABLE





saturé en césium. Après l'avoir lavé et analysé, nous avons pu montrer par un bilan qu'une partie du césium était adsorbée. Cette quantité de césium adsorbée par rapport à l'échange d'ion  $K^+ \longleftrightarrow Cs^+$  n'est pas négligeable puisqu'elle atteint en moyenne environ 2,7 %.

C - Essai de détermination des formules des composés de ferrocyanure de nickel.

Nous avons supposé que le ferrocyanure de nickel se trouvait sous la forme :



Les rapports suivants ont été déterminés expérimentalement :

$$(R_{Ni})_{pr} = \frac{[Ni]^{++}}{[Fe(CN)_6]^{4-}} \quad R_K = \frac{[K^+]}{[Fe(CN)_6]^{4-}} \quad R_{Cs} = \frac{[Cs^+]}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Nous déduirons le rapport :

$$R_{Cs}^{Ni} = \frac{R_{Cs}}{(R_{Ni})_{pr}}$$

Nous aurons donc à vérifier les relations suivantes :

$$2y + x = 4z \quad (1)$$

$$\frac{x}{y} = R_{Cs}^{Ni} \quad (2)$$

$$\frac{x + n}{z + m} = R_K \quad (3)$$

$$\frac{y}{z + m} = (R_{Ni})_{pr} \quad (4)$$

$$(n \sim 4m) \quad (5)$$



Ce système n'est pas soluble. Nous aurons la valeur des paramètres en fonction de l'un d'eux, par exemple x, que nous fixerons à priori.

$$y = \frac{x}{R_{\text{Cs}}^{\text{Ni}}} \quad (\text{A})$$

$$z = \frac{x (R_{\text{Cs}}^{\text{Ni}} + 2)}{4 R_{\text{Cs}}^{\text{Ni}}} \quad (\text{B})$$

$$n = \frac{z R_{\text{K}} - x}{1 - \frac{R_{\text{K}}}{4}} \quad (\text{C})$$

$$m = \frac{x}{R_{\text{Cs}}} - z \quad (\text{D})$$

Les valeurs de m et de n seront dans un rapport 4, seulement lorsque le composé aura son équilibre électrique. Dans le cas d'un composé en milieu suspendant de très faible conductivité, la constante de dissociation entre  $\text{K}^+$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  adsorbé ne sera pas nulle et nous aurons :

$$n < 4 m$$

La particule aura un excédent de charges négatives donc un potentiel zéta négatif.

Ce défaut de potassium dans le composé, a toujours été mis en évidence et d'autre part, pour confirmer cette hypothèse, nous avons retrouvé des traces d'ions  $\text{K}^+$  dans les eaux de lavage.

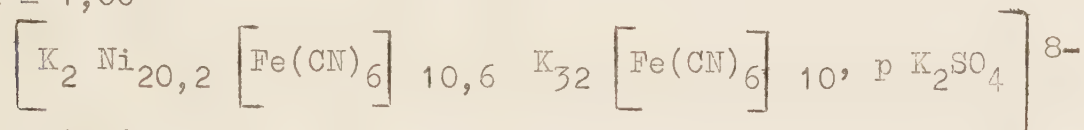


| $(R_{Ni})_{init}$ | $(R_{Ni})_{pr}$ | $R_K$ | $R_{Cs}$ | $R_{Cs}^{Ni}$ | x | y     | z     | n     | m     |
|-------------------|-----------------|-------|----------|---------------|---|-------|-------|-------|-------|
| 1,00              | 0,98            | 1,83  | 0,097    | 0,099         | 2 | 20,2  | 10,60 | 32,07 | 10    |
| 1,10              | 1,08            | 1,63  | 0,06     | 0,055         | 2 | 36,36 | 18,68 | 48,01 | 14,64 |
| 1,20              | 1,16            | 1,45  | 0,077    | 0,066         | 2 | 30,30 | 15,65 | 32,4  | 10,52 |
| 1,30              | 1,26            | 1,27  | 0,094    | 0,075         | 2 | 26,66 | 13,83 | 15,9  | 7,5   |
| 1,40              | 1,36            | 1,10  | 0,096    | 0,071         | 2 | 28,17 | 14,50 | 13,7  | 6,5   |
| 1,50              | 1,36            | 1,03  | 0,107    | 0,079         | 2 | 25,31 | 13,16 | 15,57 | 5,5   |
| 1,80              | 1,37            | 1,03  | 0,013    | 0,008         | 2 | 250   | 125,5 | 146,5 | 28,1  |

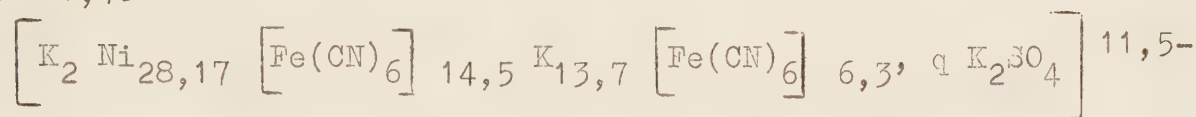


Le tableau 31 résume les principaux résultats. Dans la formule des ferrocyanures de nickel, nous signalerons la présence d'ions sulfate (sous forme  $K_2SO_4$ ) à l'état de traces. A titre d'exemple, pour des rapports  $(R_{Ni})_{init}$  de 1,00 et de 1,40, nous pouvons avoir des composés dont la formule serait :

$$R = 1,00$$



$$R = 1,40$$



p et q très petits par rapport à 1

Il semble intéressant de déterminer approximativement à partir de quelle valeur théorique le composé ferrocyanure de nickel pur (A) " adsorbe " le ferrocyanure de potassium.

Sur la figure 32, nous portons les valeurs de  $m/z$  (32 - 1) et  $m/m + z$  (32 - 3) en fonction du rapport  $(R_{Ni})_{init}$ . Ces deux courbes doivent se couper pour  $m = 0$ . Il semble que ce point correspond au rapport  $(R_{Ni})_{init} \cong 2,25$ . Donc, on pourrait supposer qu'à partir du rapport 2,25 le ferrocyanure de nickel formé adsorbe le ferrocyanure de potassium pour donner un composé de rapport  $(R_{Ni})_{pr}$  pratiquement constant et voisin de 1,40 (courbe 32 - 2),  $m/z = f(R_{Ni})_{pr}$ .

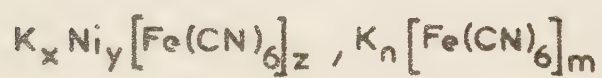
L'extrapolation de la courbe 32-1 à partir de  $(R_{Ni})_{init} = 1,40$  nous conduit à une valeur théorique de 1,8 à partir de laquelle x produirait cette adsorption.

Rappelons que nous avons signalé ces valeurs au cours des mesures de conductimétrie. Nous retrouverons encore cette valeur du rapport 1,8.

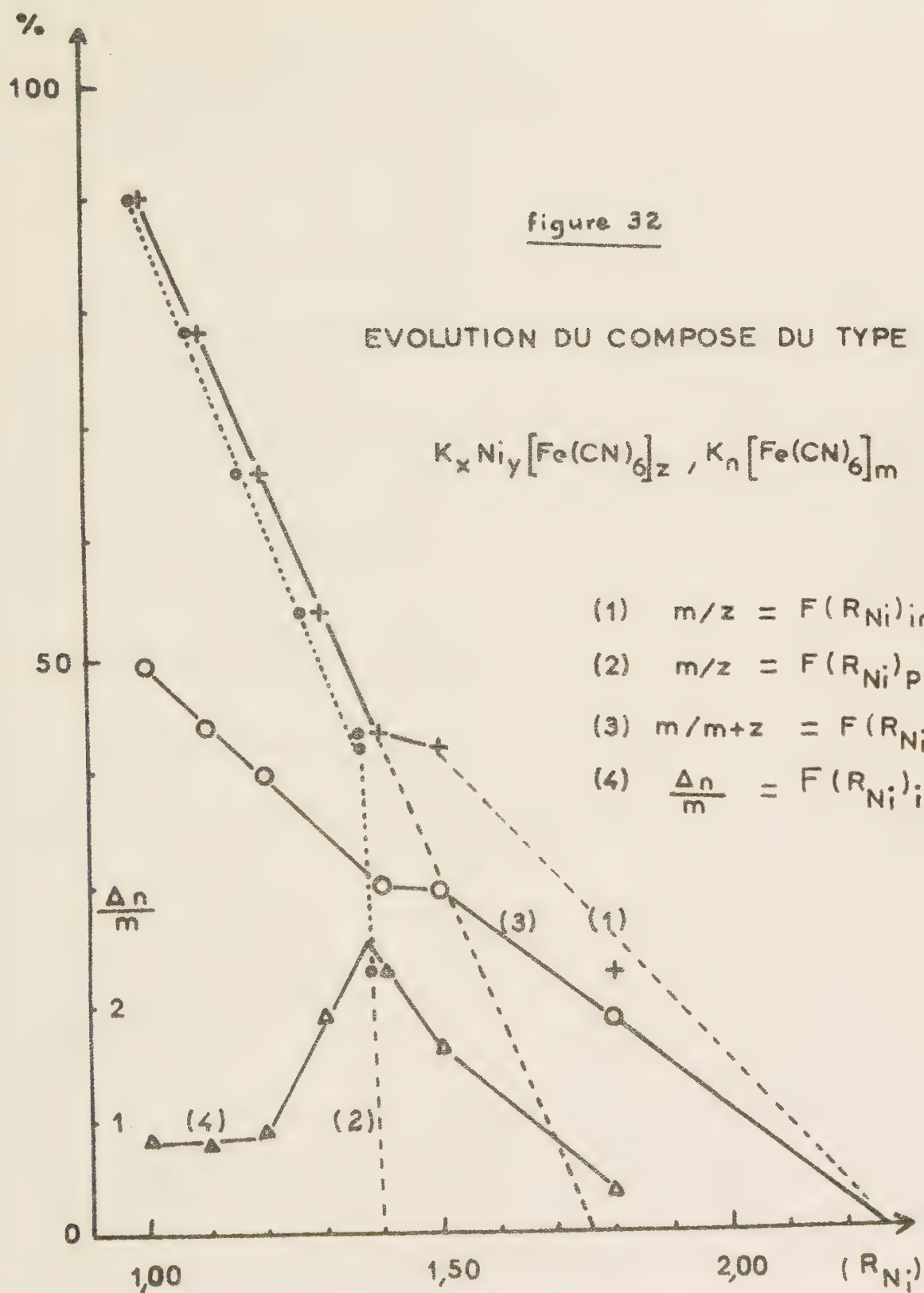


figure 32

EVOLUTION DU COMPOSE DU TYPE



- (1)  $m/z = F(R_{Ni})_{init}$
- (2)  $m/z = F(R_{Ni})_{pr}$
- (3)  $m/m+z = F(R_{Ni})_{init}$
- (4)  $\frac{\Delta n}{m} = F(R_{Ni})_{init}$





D'autre part, nous savons qu'en milieu très peu conducteur, le potassium a tendance à passer en solution. Nous avons donc tracé la courbe :

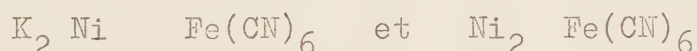
$$\frac{\Delta n}{m} = f (R_{Ni})_{init} \quad \text{ou} \quad \Delta n = 4 m - n \quad (32 - 4)$$

Le potassium mobile appartient au ferrocyanure de potassium adsorbé et nous savons que le rapport  $(R_{Ni})_{init} = 1,40$  est celui pour lequel il y a en proportion le minimum de potassium, ce qui correspond ici à un maximum d'ions ferrocyanure (sans les ions  $K^+$ ) adsorbés. Au fur et à mesure de la formation de la solution solide, le ferrocyanure de potassium a tendance à pénétrer sous forme moléculaire.

Nous allons prouver que nous avons bien un phénomène de solution solide d'insertion.

#### D - Etude radiocristallographique

RIGAMONTI [18] a trouvé deux ferrocyanures de nickel qu'il formule :



Ces composés sont cubiques et ont des paramètres respectifs :

$$a = 9,96 \quad \text{et} \quad 9,98 \text{ \AA}$$

Nous avons analysé toute une série de composés lavés, de rapport initial  $(R_{Ni})_{init}$  compris entre 0,5 et 3. Les spectres sont identiques dans chacun des cas. Les composés de la zone colloïdale  $R < 1,00$  ont la même cristallisation mais présentent une structure plus ou moins amorphe.



Le système est cubique, de paramètre invariable (à la précision des mesures)  $a = 10,15 \text{ \AA}$

| Ferrocyanure de Nickel |                   |                         |             |
|------------------------|-------------------|-------------------------|-------------|
| Système cubique        |                   | $a = 10,15 \text{ \AA}$ |             |
| Raie K du Cuivre       |                   |                         |             |
| d expérimental         | $h^2 + k^2 + l^2$ | h k l                   | d théorique |
| 5,09                   | 4                 | 200                     | 5,08        |
| 3,59                   | 8                 | 220                     | 3,59        |
| 2,53                   | 16                | 400                     | 2,54        |
| 2,078                  | 24                | 422                     | 2,075       |
| 1,792                  | 32                | 440                     | 1,795       |
| 1,491                  | 46                | 631                     | 1,498       |

L'hypothèse de la solution solide d'insertion, formulée à partir de la courbe de désorption du ferrocyanure de nickel (aucune désorption importante dans la partie comprise entre 1,40 et 1,05) se trouve bien vérifiée. En effet, d'après l'analyse aux rayons X, les composés ont une structure invariable quelque soient les quantités de ferrocyanure ajoutées. Il ne s'agit aucunement d'un mélange car on retrouverait alors la structure et du ferrocyanure de nickel et du ferrocyanure de potassium.

#### E - Thermogravimétrie des ferrocyanures de nickel

A l'origine, nous avons fait une étude thermogravimétrique assez complète afin de déterminer la quantité d'eau contenue



dans le composé pour établir sa formule.

Le ferrocyanure de nickel, séché à l'étuve à 60° C, ou encore dans un dessiccateur sous vide, contient malgré tout une certaine quantité d'eau (figure 33). Cette eau ne correspond pas à un nombre de molécules, mais plutôt à une solvation. Le départ d'eau en fonction de la température est régulier et ne se fait pas par paliers successifs. La perte d'eau à 200° C est en moyenne de 12 à 13 % en poids de substance. A 220° C, la partie ferrocyanure se décompose brutalement avec départ de cyanure.

#### IV - 1 - 4 - Mécanisme de réaction

Nous possédons maintenant des éléments qui devraient nous permettre d'interpréter le mécanisme de la réaction ferrocyanure - nickel.

Ajoutons progressivement une solution d'ions ferrocyanure 0,5 M à une solution de nickel 0,3 M. Nous allons dans le sens des  $(R_{Ni})_{init}$  décroissants. La réaction se passe de la manière suivante :

$$1) (R_{Ni})_{init} > 2$$

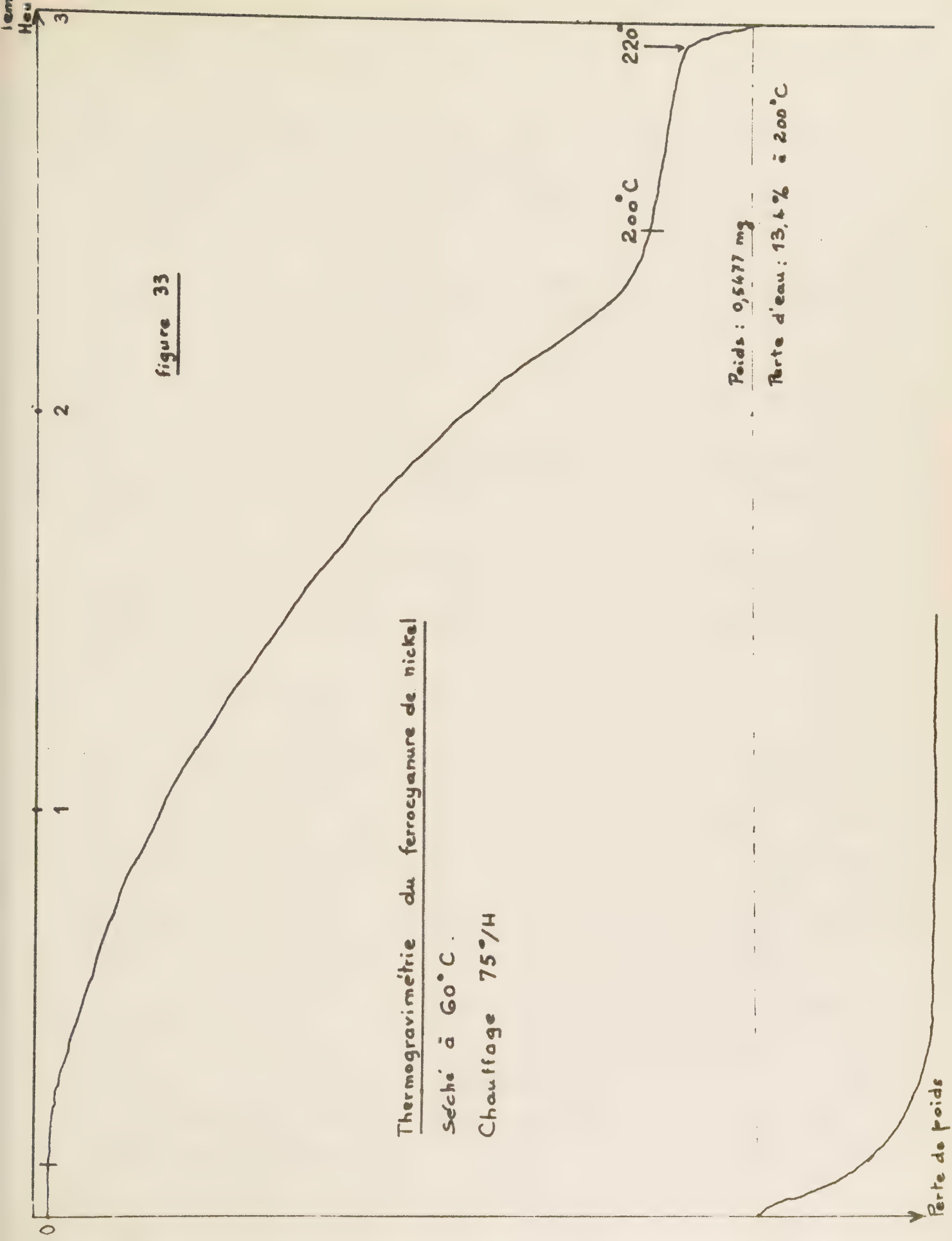
Dès le début de la réaction et jusqu'à un rapport voisin de 2 (compris entre 1,8 et 2,2), il se forme un précipité (a), de structure cubique et de composition invariable  $(R_{Ni})_{pr} \simeq 1,40$ .

Ce précipité adsorbe en surface par attraction électrostatique une partie du nickel en excès, conférant à la particule une charge positive :

$$2) 1,40 < (R_{Ni})_{init} < 2$$

Lorsque le ferrocyanure ne peut plus former (a), par

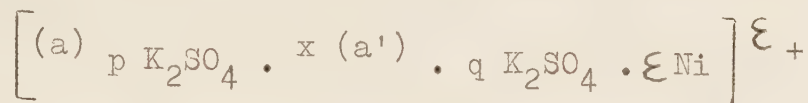






suite d'une concentration insuffisante d'ions  $\text{Ni}^{++}$  en solution, il vient réagir avec le nickel adsorbé en donnant un composé (a') cristallisant de la même manière que (a). La charge positive diminue.

D'autre part, (a) et (a') adsorbent des petites quantités de sulfate de potassium, sans produit de réaction.



p et q négligeables ;  $x \nearrow, \xi \searrow$

Toutes ces particules en suspension sont chargées positivement. Ces charges sont faibles et les solutions légèrement colloïdales.

Lorsque le PH est supérieur à 9,5, la charge des particules est négative. Il n'y a plus d'adsorption de  $\text{Ni}^{++}$ , ces ions se trouvent sous forme d'hydroxyde insoluble et n'existent plus en solution.

$$\text{Pour } (R_{\text{Ni}})_{\text{init}} = 1,40 \quad \xi = 0$$

(a) et (a') sont intimement liés, en emprisonnant quelques molécules de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Il n'y a plus de nickel ou de ferrocyanure en excès dans la solution. La réaction est terminée. Le potentiel zéta des particules est nul, et le composé est à son maximum d'insolubilité. La structure de  $[A]^0 = (a) (a') \xi \text{K}_2\text{SO}_4$  est cubique, mais le réseau comprend de très importants défauts lacunaires ; la juxtaposition de (a) et (a') n'est pas parfaite.

Il n'y a donc pas de solution colloïdale pour ce rapport lors de la réaction.

$$3) 1,05 < (R_{\text{Ni}})_{\text{init}} < 1,40$$

Le ferrocyanure va maintenant agir de deux façons différentes mais simultanées :



1°) La majeure partie, sous forme  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  va pénétrer dans le réseau et remplir progressivement les lacunes tout en attirant des ions de charge opposée  $\text{K}^+$  pour maintenir l'équilibre électrique :



2°) L'autre partie, toujours sous la même forme sera progressivement adsorbée en surface, conférant à la particule une charge négative croissante. Il se formera pour un rapport voisin de 1 une monocouche d'ions ferrocyanure adsorbés, ce qui correspondra à un maximum de charges négatives.

$$\left[ \begin{array}{ccc} (A) \cdot x (B) & y & [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \\ x \nearrow & y \nearrow & n \nearrow \end{array} \right]^{n-}$$

$$(R_{\text{Ni}})_{\text{init}} = 1,05 \quad \left[ (A \ B) \ \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \right]^{n_1-}$$

$n_1 \text{ maximum}$

Le précipité n'a plus une valeur constante. Son rapport  $(R_{\text{Ni}})_{\text{pr}}$  passe d'une valeur moyenne de 1,4 à environ 1,0 en formant une solution solide d'insertion.

$$4) \ (R_{\text{Ni}})_{\text{init}} < 1,05$$

Au début, le faible excès de ferrocyanure passe en solution, car il ne peut plus pénétrer dans le réseau saturé et cette monocouche empêche toute adsorption nouvelle. Lorsque la concentration en ferrocyanure devient importante, nous avons à nouveau une adsorption croissante d'ions ferrocyanure, de même importance que celle du nickel au début de la réaction.

Le précipité  $(R_{\text{Ni}})_{\text{pr}} \sim 1,0$  pour des rapports  $(R_{\text{Ni}})_{\text{init}}$  compris entre 1,05 et 0,5.



Les solutions, ayant en suspension des composés de rapport  $(R_{Ni})_{init} < 1,40$  sont fortement colloïdales, la charge des particules est négative, due à l'ion tétravalent  $Fe(CN)_6^{4-}$ . En valeur absolue ces charges sont beaucoup plus importantes que les premières : l'ion  $Ni^{++}$  est bivalent

Cette charge devient maximum pour un rapport voisin de 1 et reste constante par la suite grâce à la monocouche d'ions  $Fe(CN)_6^{4-}$  adsorbés.

#### IV - 2 - Etude de quelques suspensions colloïdales de ferrocyanure de nickel.

La concentration des réactifs mis en présence n'a aucune influence sur le composé final lavé. Par contre, comme nous l'avons vu, cette concentration modifie la force ionique du milieu et par conséquent joue un rôle important dans la stabilité colloïdale. Dans l'étude des solutions colloïdales nous emploierons que des réactifs dilués.

##### IV - 2 - 1 - Détermination d'une solution colloïdale stable

a) Détermination du rapport  $(R_{Ni})_{init}$  présentant le maximum de suspension colloïdale (figure 34)

La densité optique  $\mathcal{E}$ , pour une longueur d'onde  $\lambda = 3400 \text{ \AA}$ , en fonction du rapport  $(R_{Ni})_{init}$ , présente un maximum pour

$$(R_{Ni})_{init} = 1,13$$

Ce maximum correspond au même rapport pour les deux concentrations en réactifs :

$$Fe(CN)_6^{4-} \begin{cases} 400 \text{ mg/l} \\ 40 \text{ mg/l} \end{cases} \quad Ni^{++} \begin{cases} 125 \text{ mg/l} \\ 12,5 \text{ mg/l} \end{cases}$$



Ce rapport diminue lorsque la concentration augmente. Il est égal à 0,9 pour 0,5 M en ferrocyanure.

b) Stabilité de cette solution colloïdale de rapport  $(R_{Ni})_{init} = 1,13$  à différentes concentrations (figure 35)

La mesure de la densité optique en fonction de la concentration (la concentration unité étant de 40 - 12,5) montre une bonne linéarité jusqu'à 4 unités, c'est à dire 160 mg/l de ferrocyanure et 50 mg/l de Nickel au bout de 24 heures et 48 heures de décantation. Pour des valeurs supérieures les courbes divergent, la solution devient instable et floccule car la force ionique augmente.

La solution colloïdale de concentration unité 40-12,5  $((R_{Ni})_{init} = 1,13)$  présente une densité optique apparemment importante pour en observer les variations. Nous allons étudier son comportement.

c) Etude d'une solution colloïdale 40 - 12,5

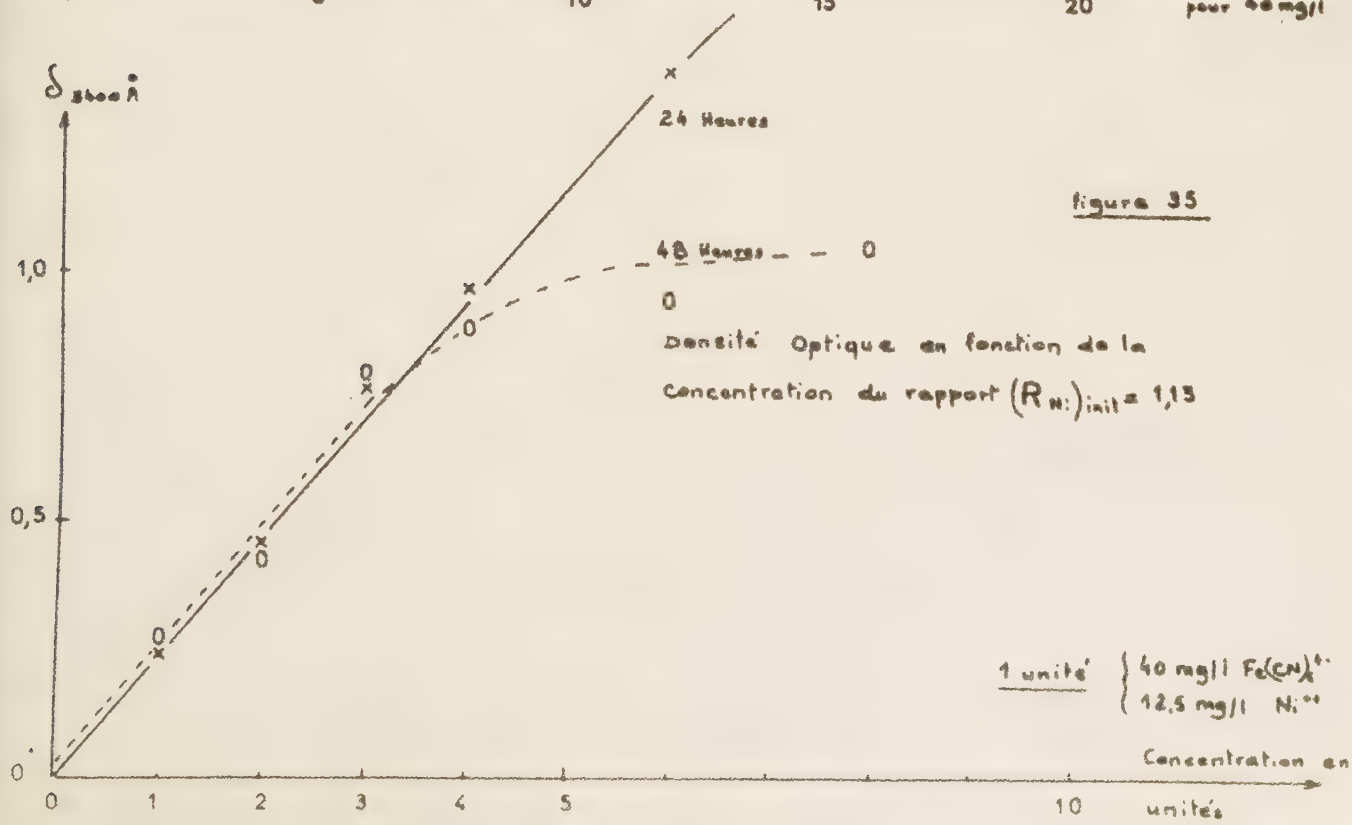
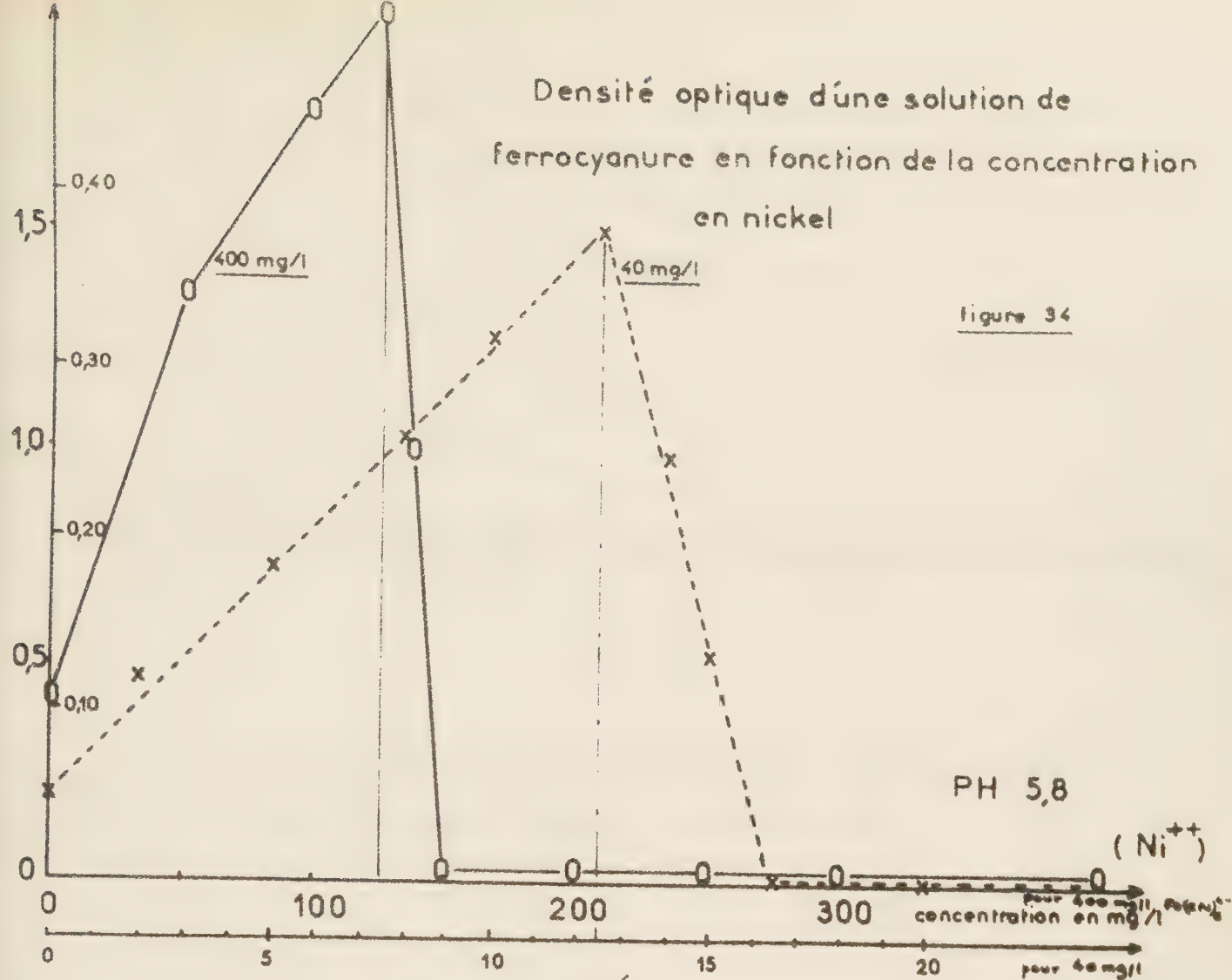
Cette solution colloïdale comporte des particules en suspension dont le diamètre est relativement petit, ce qui permet de vérifier la loi d'absorption lumineuse (figure 36) et la loi de BEER - LAMBERT (figure 37). Dans ce cas, les différentes concentrations des particules sont obtenues par dilution à partir de la solution 40 - 12,5. La stabilité en fonction du temps est relativement bonne. On remarque néanmoins une augmentation de densité optique, ce qui correspond sans doute à une division des particules.

La courbe de répartition des diamètres des particules (figure 38) pour des solutions ayant 6 heures et 48 heures de vieillissement, montre une bonne stabilité.

La courbe de répartition des charges (figure 39) montre

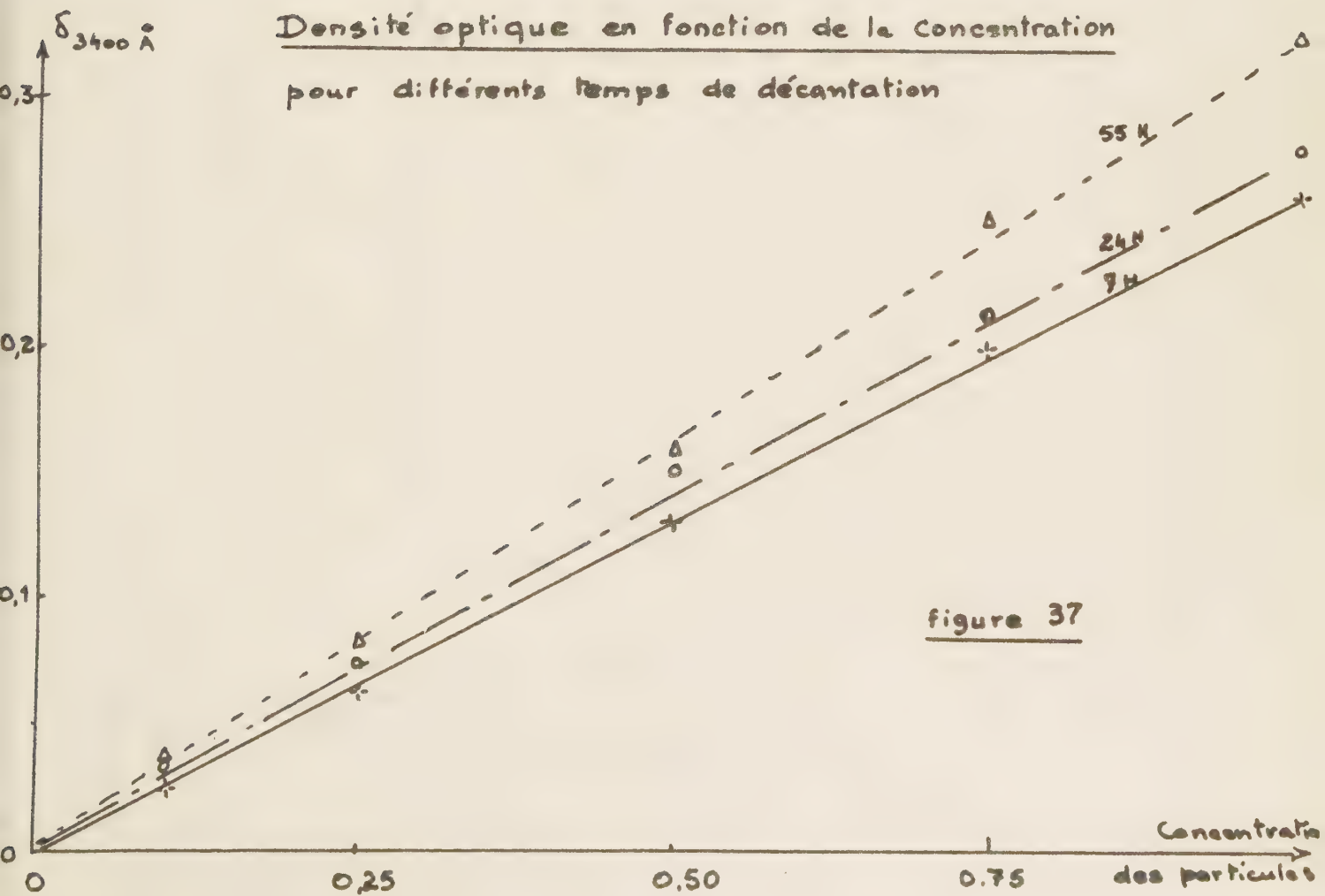
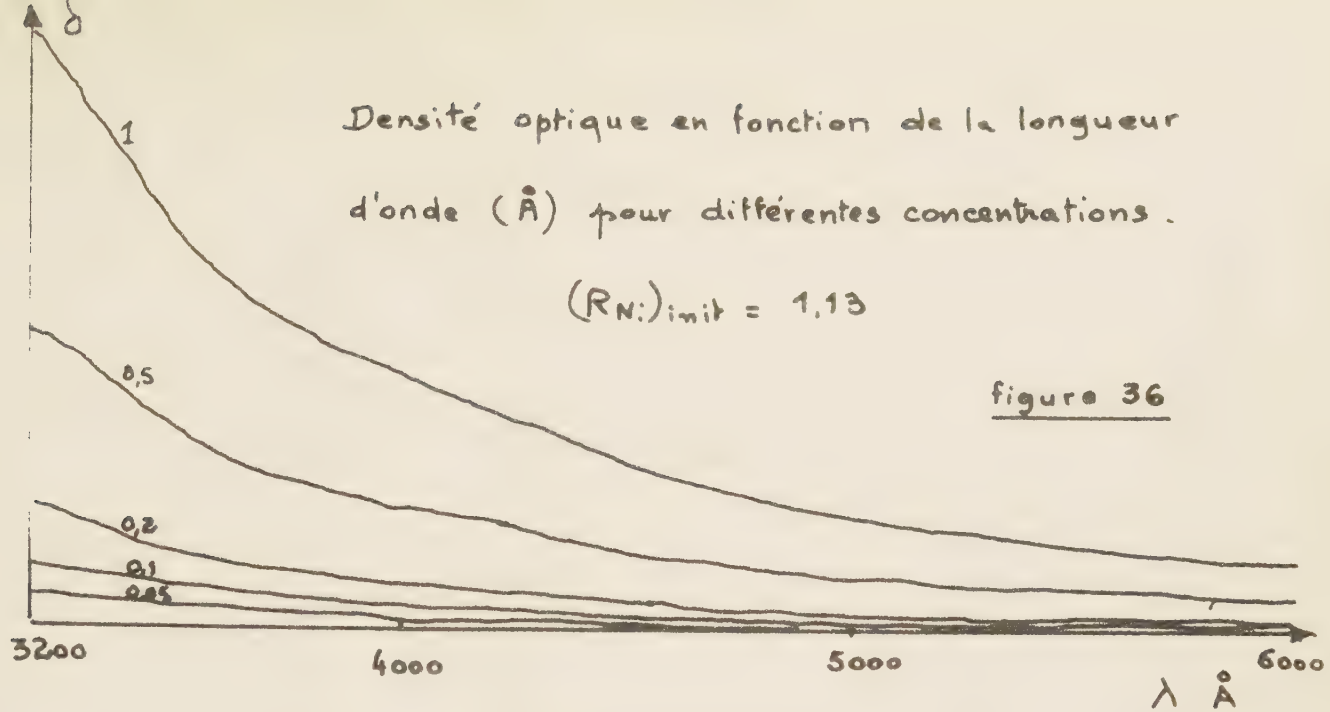


# Densité optique d'une solution de ferrocyanure en fonction de la concentration en nickel



*Schizothorax*

[illegible]

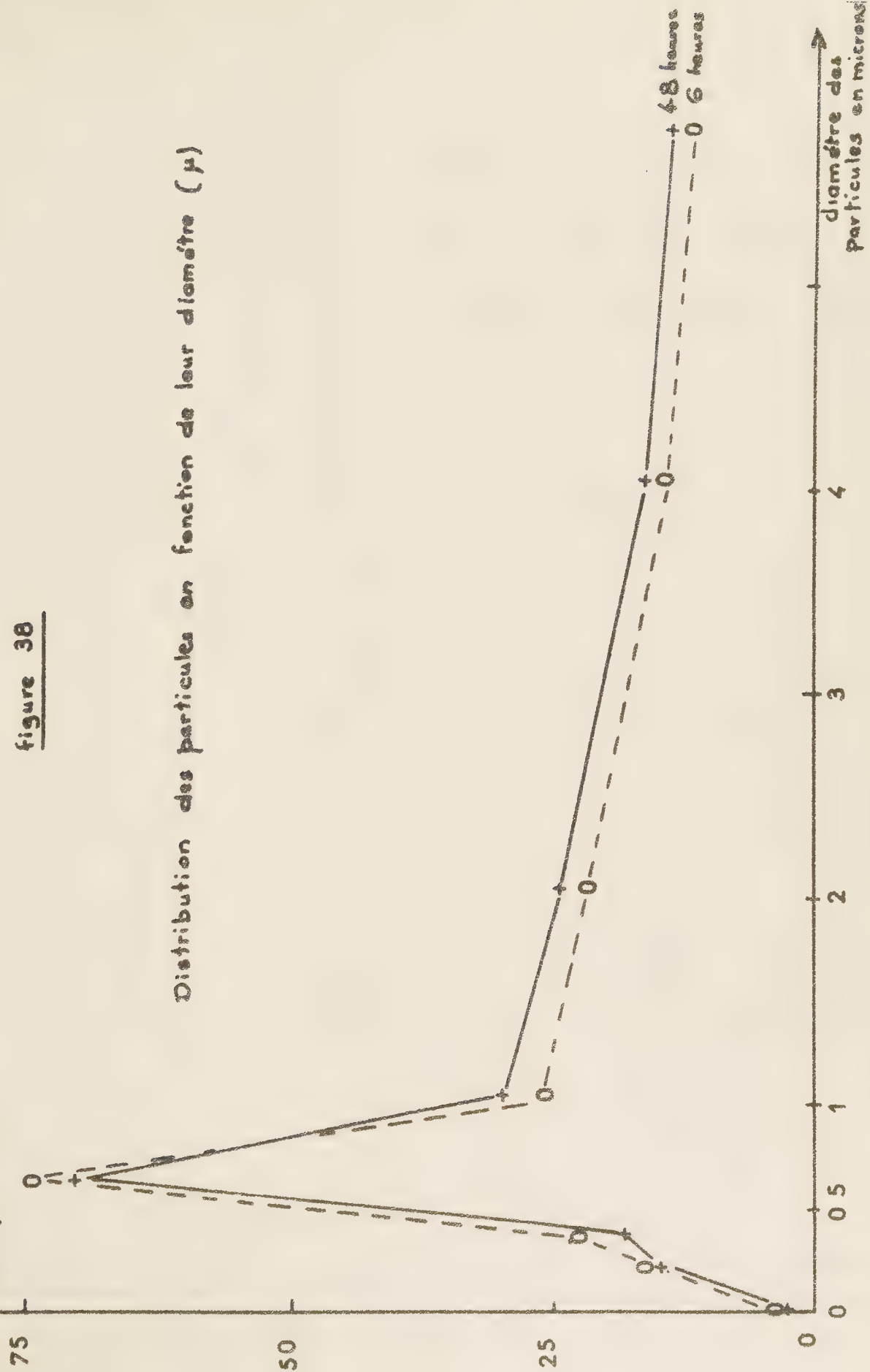




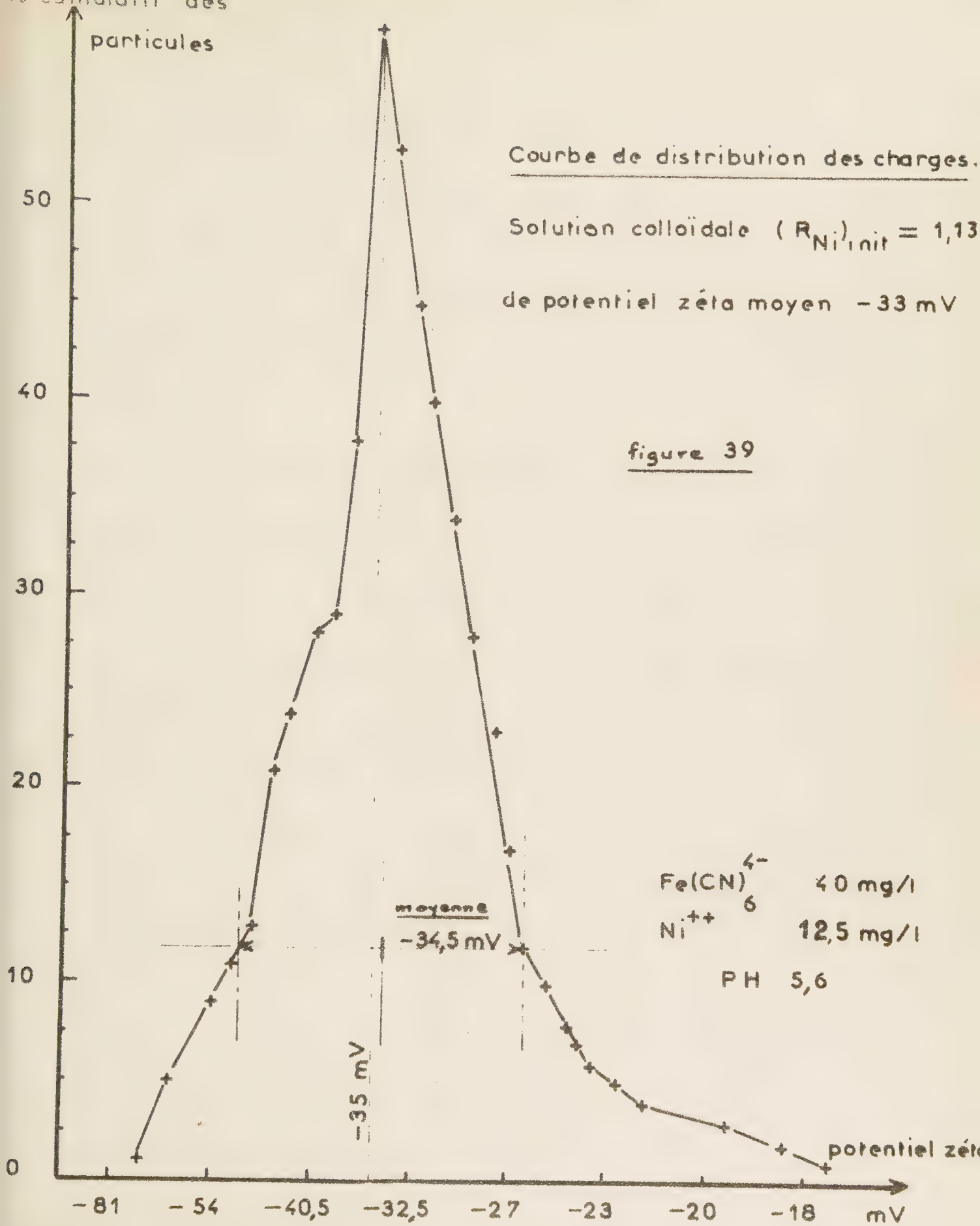
↑ Pourcentage cumulé  
des particules

figure 38

Distribution des particules en fonction de leur diamètre ( $\mu$ )









que le maximum, un potentiel zéta sensiblement égal à la valeur moyenne générale.

Par mesure de densité optique (figure 40) et de potentiel zéta (figure 41), on voit que cette solution est stable quel que soit le PH compris entre 4 et 9.

Cette solution colloïdale 40-12,5, stable dans un large domaine de PH comporte des particules dont 60 % ont une charge égale à - 35 mV et 75 % un diamètre compris entre 0,45 et 0,8 micron.

#### IV - 2 - 2 - Etude de la floculation de la solution 40 - 12,5

Deux types d'agent flocculant dont le rôle est totalement différent peuvent agir sur des solutions colloïdales.

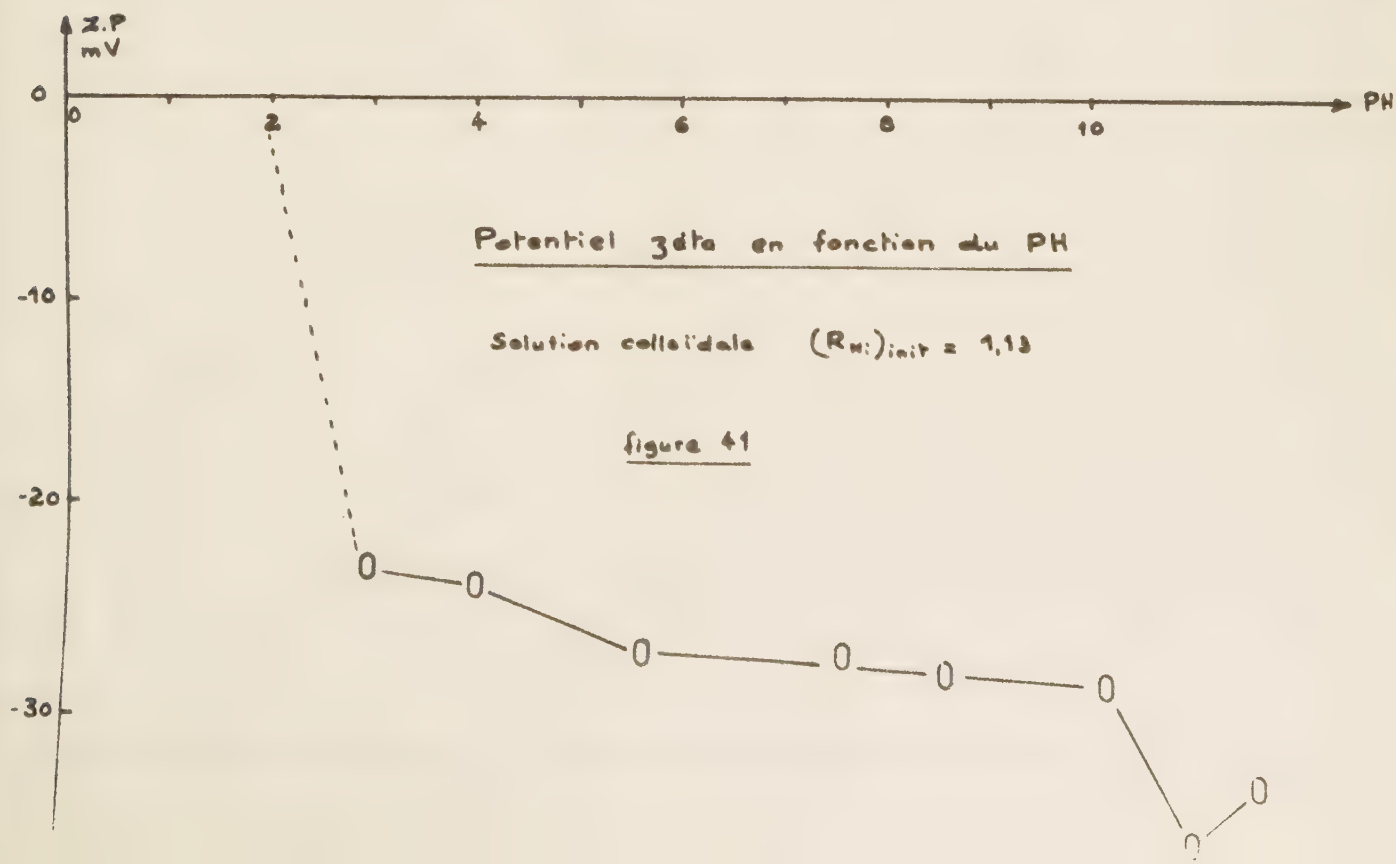
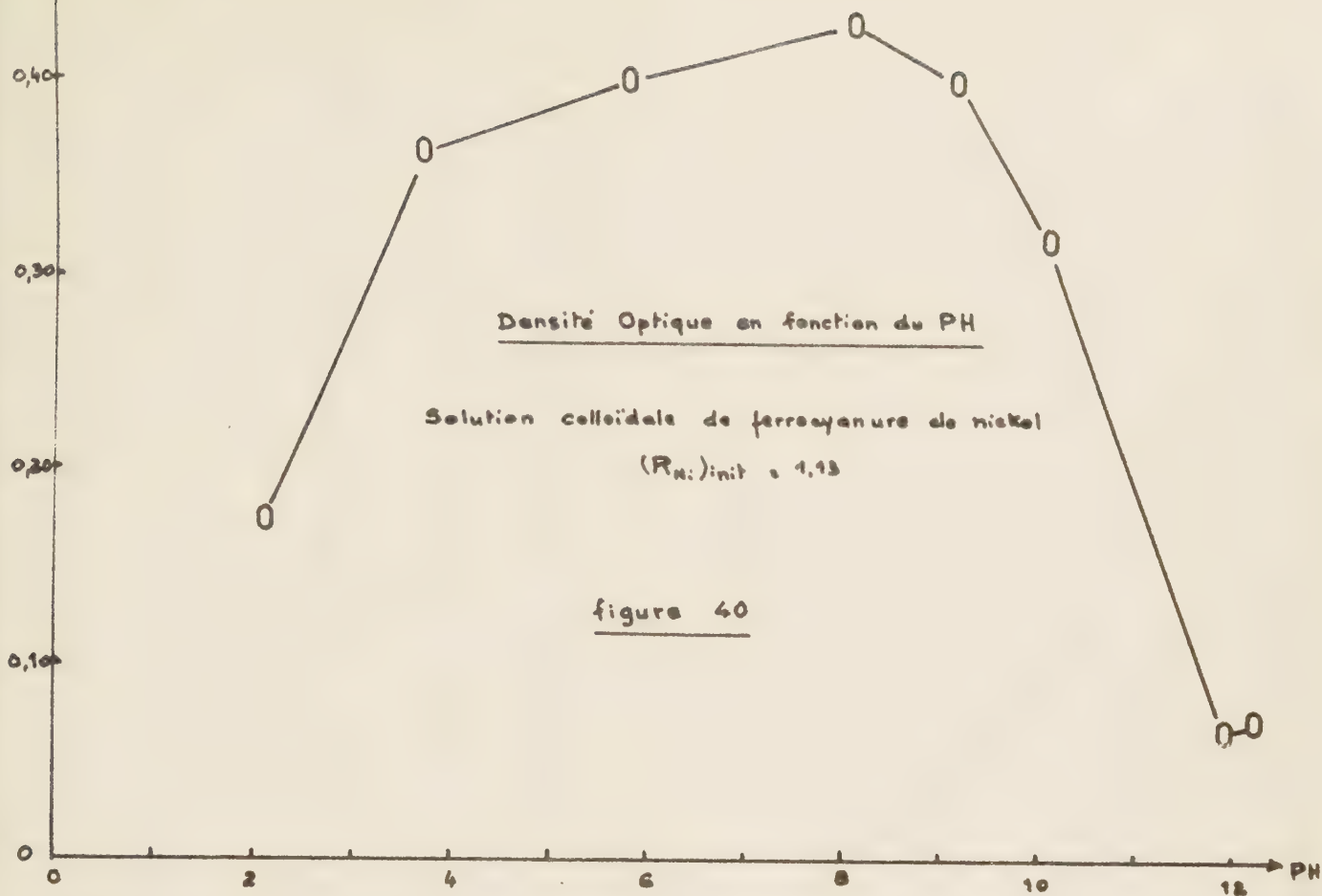
##### 1) Action des ions métalliques

Les mesures conductimétriques et potentiométriques montrent que le mécanisme de floculation correspond à celui d'une véritable réaction chimique. En effet, il faut exactement les mêmes quantités équivalentes d'aluminium et de fer pour arriver à un composé insoluble (figure 42).

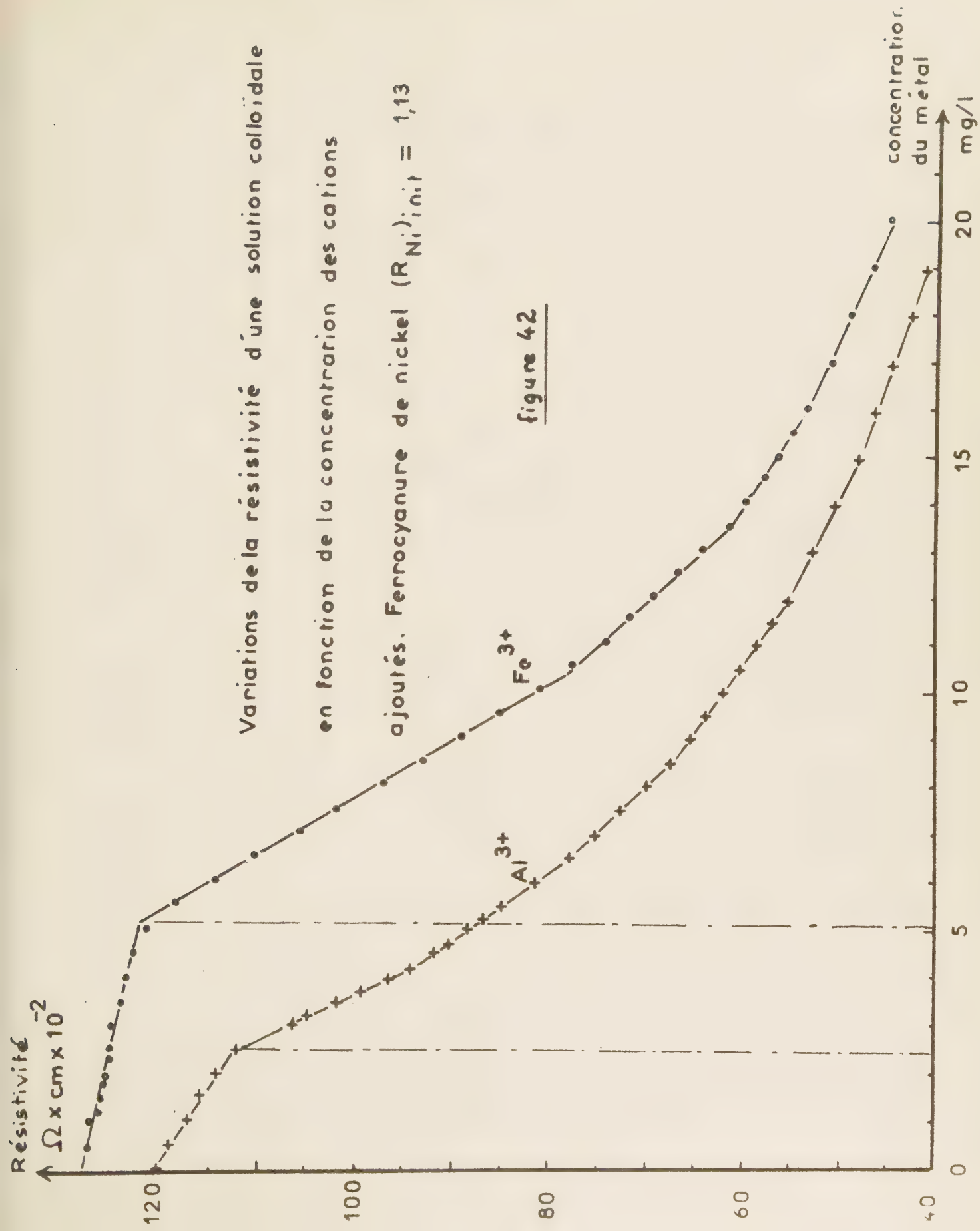
D'après le tableau suivant, et les figures 23 et 23 bis les quantités de charges nécessaires pour obtenir un composé insoluble (par réaction chimique) doivent être identiques. La quantité de nickel équivalente correspondrait à un composé théorique de rapport

$$(R_{Ni})_{init} = 1,85$$











| Cation                     | Quantité d'ion<br>ajouté<br>mg/l | Quantité de<br>charge<br>u.éq |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Al <sup>+++</sup>          | 2,4                              | → 266                         |
| Fe <sup>+++</sup>          | 5,1                              | → 275                         |
| Ni <sup>+++</sup>          | 3,3                              |                               |
|                            | (composé insoluble<br>R = 1,43)  | → 112                         |
| Ni <sup>++</sup> théorique | 8 théorique<br>ou R = 1,85       | ← 270 théorique               |

Ce résultat confirme l'hypothèse que nous avons formulée, c'est à dire que des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  s'insèrent dans le réseau du précipité à partir d'un rapport voisin de 1,80.

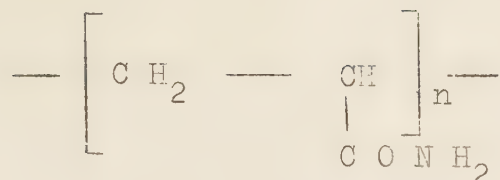
Par mesure de densité optique, on voit qu'il faut 3 à 4 mg/l d'aluminium pour flocculer 97 % des particules. Le potentiel zéta nul de ces particules a bien pour une concentration en  $\text{Al}^{+++}$  égale à 3 mg/l.

## 2) Action d'adjuvants de floculation

### Nature de ces adjuvants.

Les produits synthétiques que nous avons utilisés se rattachent généralement à la famille des polymères acryliques et aux polyacrylamides en particulier. Ce sont des polymères linéaires à longue chaîne de masse moléculaire très élevée. (3 à 5 millions)





La nature des groupes ioniques répartis le long de la chaîne ainsi que la proportion de ces groupes forment différentes catégories d'adjuvants qui seront désignés par :

|                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| N                         | neutre                   |
| A 6 - A <sub>7</sub> .... | plus ou moins anioniques |
| C 14 - C 15 ..            | plus ou moins cationique |

### Mécanisme d'action de ces adjuvants

Les charges électriques du polymère attirent et neutralisent les charges électriques de signe contraire des particules en suspension qui viennent se fixer sur la chaîne du polymère. La fixation d'un grand nombre de particules le long de la chaîne entraîne la formation de ponts et réseaux entre ces particules, lesquels réseaux possèdent un pouvoir adsorbant.

L'une ou l'autre de ces actions prédomine suivant les circonstances et c'est ainsi que s'expliquent les activités :

- d'une part des polymères de poids moléculaire moins élevé, mais possédant une forte densité de charge ionique.
- d'autre part de très hauts polymères pratiquement non ioniques.

Sur cette solution colloïdale 40-12,5, nous avons testé les types d'adjuvants suivants : A6, A11, N5, C14, et C16. Seuls les cationiques peuvent faire flocculer (ce qui est logique), et le C16 ayant une quantité de charges à 250 éq/g est plus efficace qu'un C14 à 1500 éq/g du même groupement.

Il faut par exemple, 54 mg/l d'adjuvant C16 pour obtenir



la même floculation produite par 3 mg/l d' $\text{Al}^{+++}$  (figure 43)

La floculation et la décantation de cette solution en fonction du temps, en additionnant systématiquement 4 mg/l d' $\text{Al}^{+++}$  et des quantités croissantes de C16 (figure 44), montre l'influence de ce dernier :

- d'une part sur la vitesse de floculation et de décantation.

- d'autre part, sur l'efficacité de la décantation.

Nous pouvons facilement imaginer l'importance de la quantité de charge contenue dans cet adjuvant. En effet, si celle-ci est trop importante, par rapport à celle des particules, seulement une petite partie servira à neutraliser les charges opposées. Les charges excédentes de même signe, tendront à se repousser et occuperont un volume très important (encombrement stérique) en freinant la floculation du système.

La neutralisation des charges n'est pas le rôle principal d'un adjuvant de ce type ; il consiste surtout à réunir et agglomérer les particules. Un élément de valence élevée, du fait de sa grande mobilité est d'autant plus efficace que la charge des particules colloïdales est plus importante.

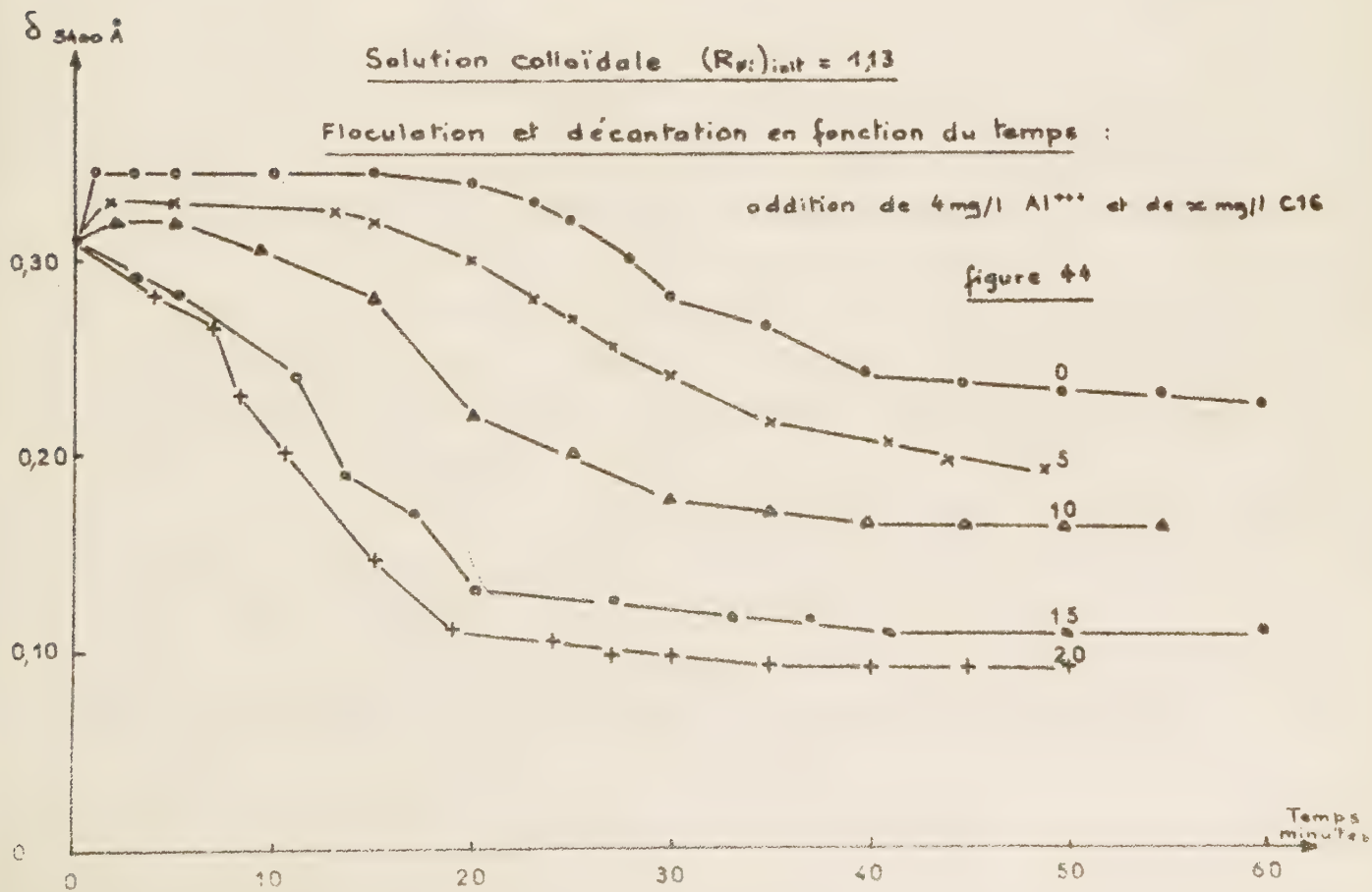
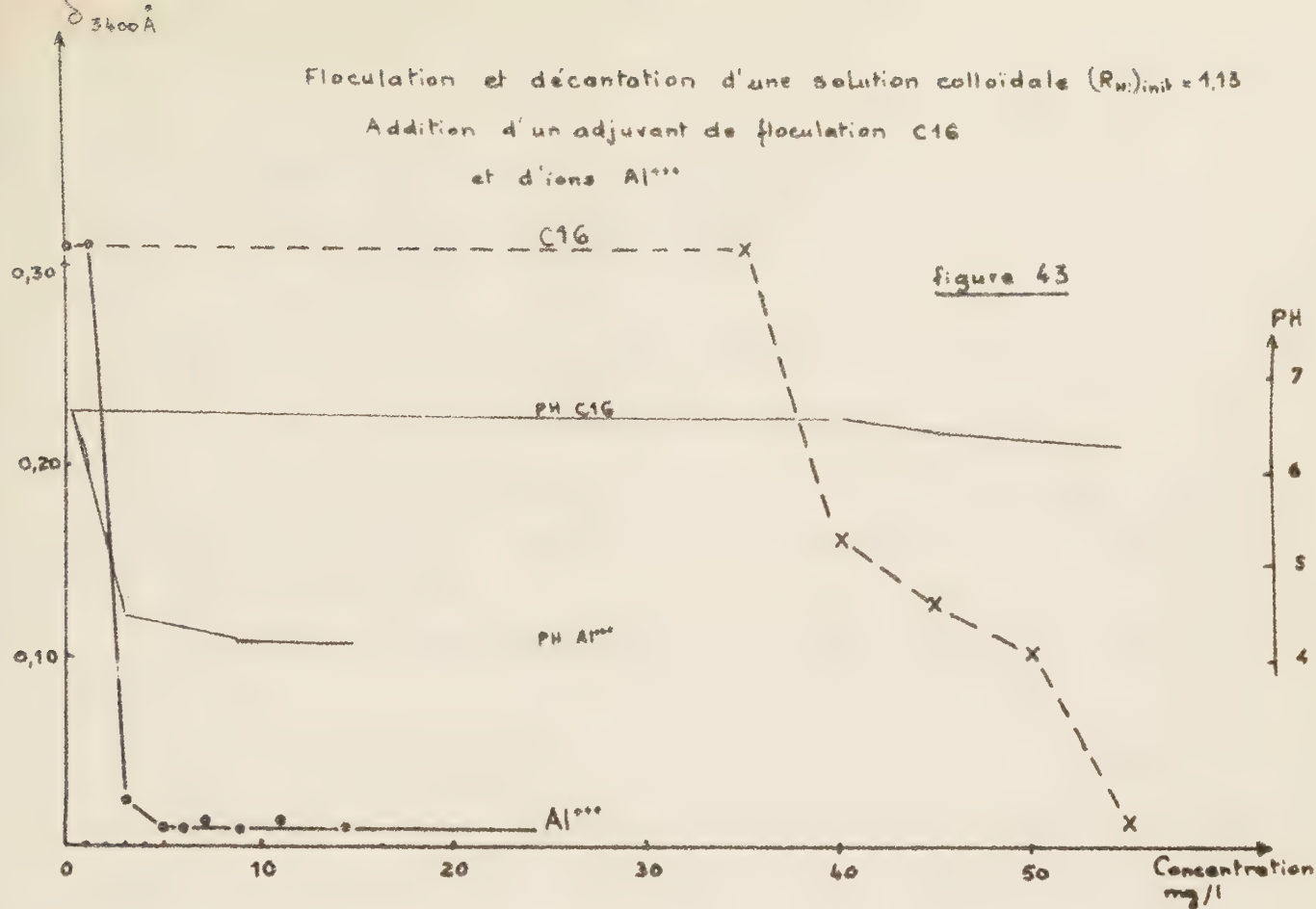
La floculation idéale d'une solution colloïdale négative consiste à :

- 1) Abaisser le potentiel zéta jusqu'à une valeur voisine de zéro (-5 mV par exemple) par addition d'un cation polyvalent.

- 2) Ajuster le potentiel zéta exactement à zéro par un adjuvant du type polymère organique cationique.

La floculation d'une solution colloïdale de ferrocyanure de nickel dont le rapport  $(R_{\text{Ni}})_{\text{init}}$  est inférieur à 1,40 correspond à une réaction chimique : l'excès d'ions ferrocyanure formant







la monocouche d'adsorption est neutralisée par formation d'un ferrocyanure insoluble (par addition d'un cation trivalent).

#### IV - 2 - 3 - Etude et préparation de la solution colloïdale

$$(R_{Ni})_{init} = 1,50$$

Nous allons montrer par une expérience concrète l'importance de la force ionique du milieu suspendant sur la charge électrique des particules.

1) préparation du ferrocyanure de nickel  $(R_{Ni})_{init} = 1,50$ .

La préparation se fait suivant la méthode habituelle. Après une agitation lente pendant plusieurs heures, l'ensemble est versé dans un décanteur (figure 45) où nous remarquerons une décantation immédiate ; le potentiel zéta est pratiquement nul.

##### 2) Lavage

Le lavage du précipité, doucement agité, se fait en continu et à contre courant, afin de ne pas détruire sa cristallisation. on mesure le potentiel zéta en fonction de la conductance spécifique du milieu suspendant (figure 46).

La solution surnageante alors limpide, passe par étapes successives, à l'état de solution colloïdale. Ce phénomène est dû à la variation des charges électriques des particules. Ces différentes étapes sont :

a) précipitation du ferrocyanure de nickel : la décantation est excellente, le précipité abondant, il occupe un volume minimum (point A figure 45).

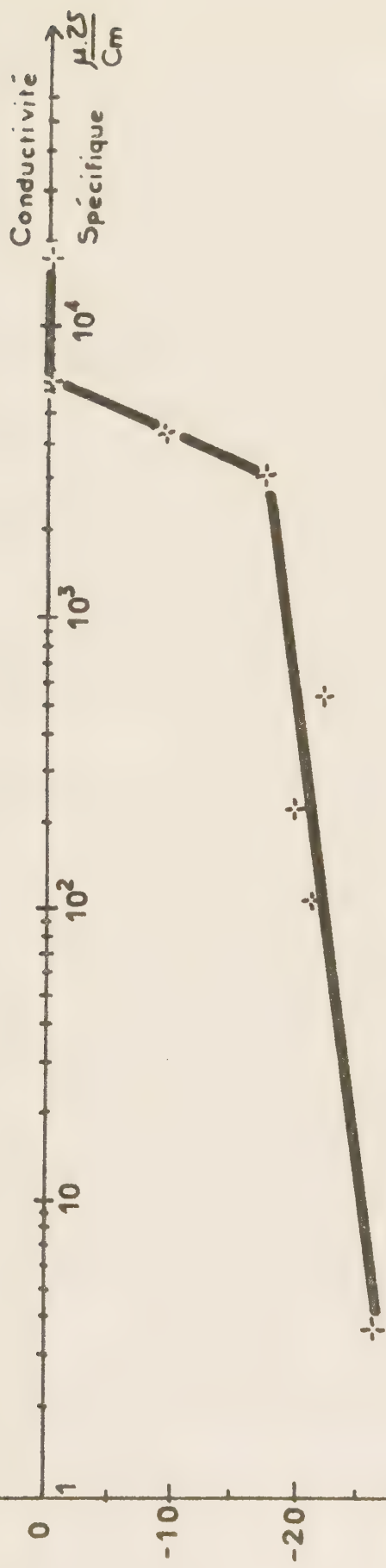
b) après plusieurs heures de lavage, la conductibilité du milieu ayant diminuée, le précipité atteint le



Z.P.A.  
mV

FIG 46

VARIATIONS DU POTENTIEL ZETA  
en fonction de la CONDUCTIVITE SPECIFIQUE



Ferrocyanure de Nickel ( $R_{Ni})_{init} = 1,50$



niveau (B). Il semble plus léger, moins compact.

c) La conductibilité diminue encore et le précipité occupe tout le décanteur et passe dans les eaux de lavage (C). Tous les paramètres (débit d'eau de lavage, agitation) restent constants.

La suspension devenant stable, le lavage à contre courant est remplacé par une centrifugation. Le gâteau obtenu est repris par l'eau et cette nouvelle suspension est à nouveau centrifugée jusqu'à ce que l'eau de lavage atteigne une conductivité de l'ordre de  $5 \text{ à } 10 \mu\Omega \times \text{cm}^{-1}$ . La courbe de potentiel zéta confirme bien le phénomène observé.

Le ferrocyanure de nickel  $(R_{Ni})_{init} = 1,50$  en milieu suspendant très peu conducteur (environ  $200.000 \Omega \times \text{cm}$ ) donne une solution colloïdale dont les particules ont une charge de  $- 25 \text{ mV}$ .

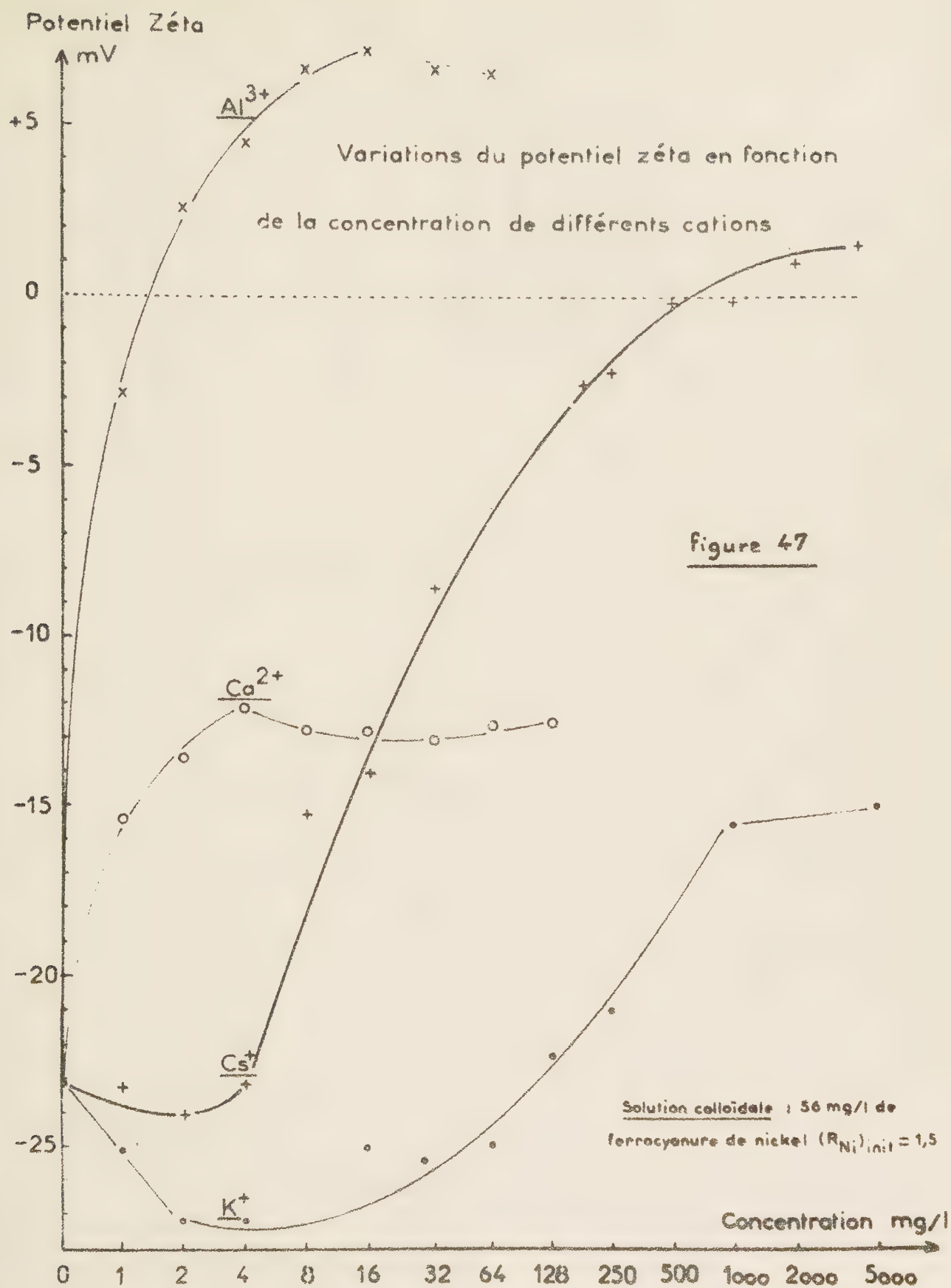
Nous avons testé quelques cations de valence différente sur cette solution colloïdale :



La loi de SCHULTZE - HARDY est parfaitement vérifiée. Nous remarquons qu'il suffit de  $1,2 \text{ mg/l}$  d'aluminium pour atteindre le point isoélectrique alors que le calcium et le potassium n'y parviennent pas, comme nous le voyons sur la courbe de répartition des charges (figure 48). Nous savons d'autre part que les ions de même valence ont sensiblement la même action floculante. Or, l'action du Césium et du potassium est totalement différente, en effet, on peut atteindre ce point isoélectrique avec  $500 \text{ mg/l}$  de césium. Il est évident que nous avons affaire à deux phénomènes distincts :

- Le potassium est adsorbé en partie pour combler le potassium déficitaire. Le ferrocyanure de nickel, alors



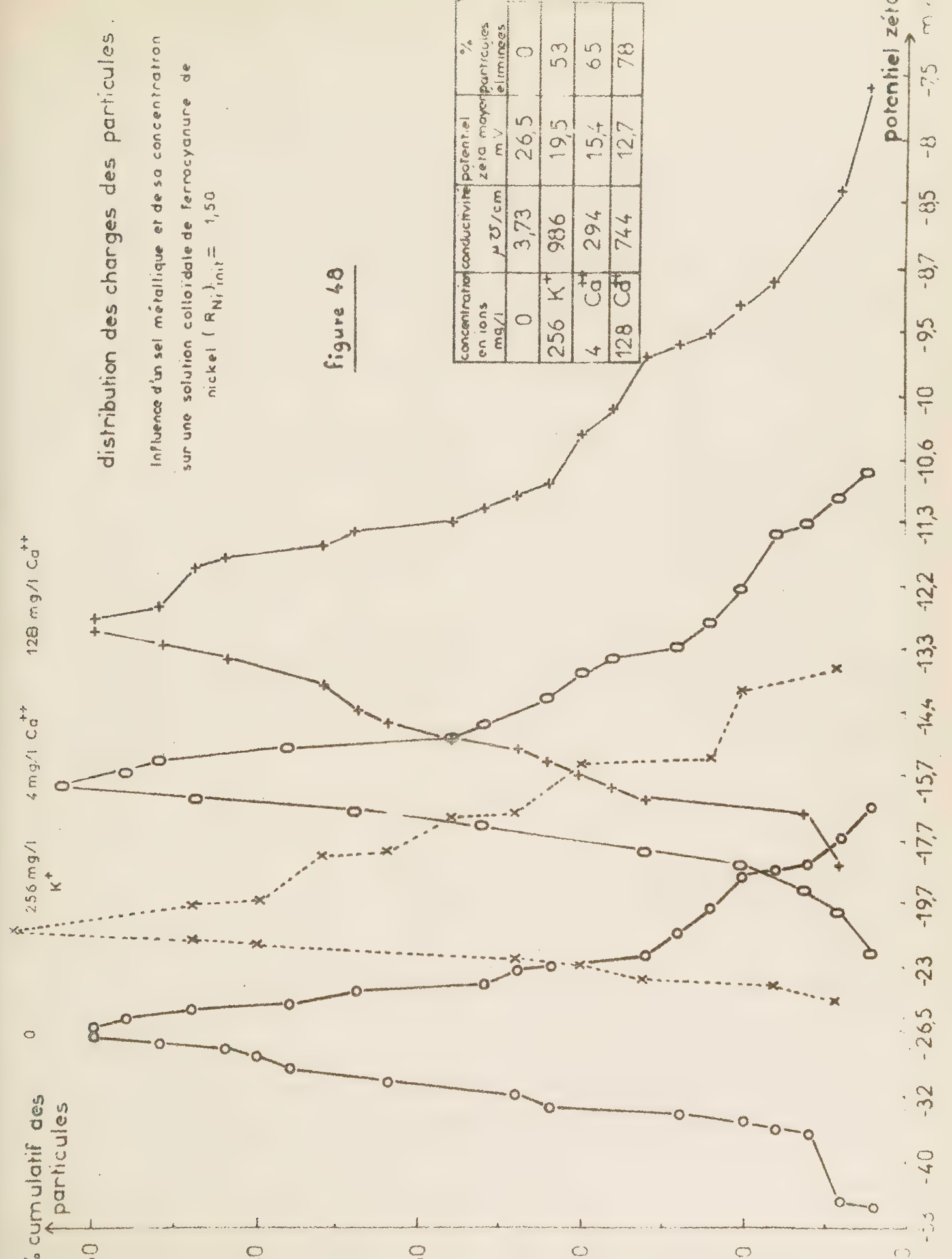




# distribution des charges des particules

Influence d'un sel métallique et de sa concentration sur une solution colloïdale de ferrocyanure de nickel ( $R_{N, init} = 1,50$ )

Figure 48





saturé reste stable.

- Le césium ayant un rayon ionique solvaté inférieur à celui du potassium, et, possédant une masse plus importante, pénètre dans le réseau du ferrocyanure de nickel, tandis que les ions potassium repassent en solution pour maintenir l'équilibre électrique. Nous avons un échange d'ions et une certaine quantité de césium ainsi échangée arrive à équilibrer électriquement la particule. Le ferrocyanure de nickel a donc une affinité plus grande pour le césium que pour les autres alcalins.

La floculation, d'après de nombreux auteurs, est indépendante de la concentration des solutions colloïdales. Il semble au contraire, dans le cas du ferrocyanure de nickel de rapport  $(R_{Ni})_{init} = 1,50$ , que l'addition des ions provoquent suivant la concentration des colloïdes un abaissement du potentiel zéta, plus ou moins important.

D'après la figure 49, mesure du ZP en fonction de la concentration des particules colloïdales, lorsque la concentration des ions flocculant augmente, la variation de ZP diminue. Elle devient pratiquement nulle et ceci quelque soit la concentration des colloïdes.

Ces résultats nous montrent que ce mécanisme de floculation se fait en deux temps :

1) réaction chimique (jusqu'à 1,0 mg/l d' $Al^{+++}$ ) rapide et irréversible : formation de ferrocyanure d'aluminium insoluble.

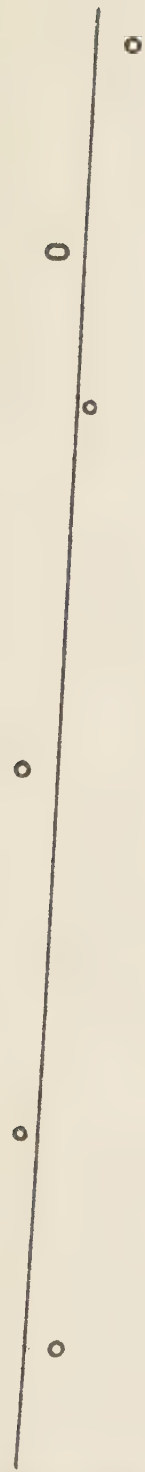
2) Contraction de la couche double par augmentation de la force ionique ( $Al^{+++} > 1$  mg/l). Phénomène lent mais réversible.

Cette solution colloïdale de ferrocyanure de nickel, de rapport  $(R_{Ni})_{init} = 1,50$  et contenant à l'équilibre lors de sa



Potentiel zeta

mV

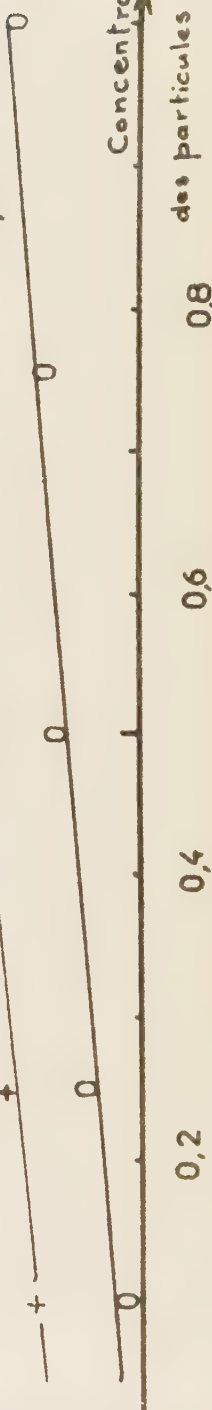


Variations du Potentiel Zeta en fonction

de la concentration d'une solution colloïdale

pour différentes concentrations en  $Al^{3+}$  (mg/l)

figure 49



Concentration

des particules colloïdales



formation un léger excès de nickel en solution lui conférant un ZP positif devient négative par lavage prolongé. Ce lavage commence donc par désorber les ions  $\text{Ni}^{++}$  adsorbés en surface puis, la force ionique devenant très faible, les ions  $\text{K}^+$  passent alors en solution ce qui donne une suspension à charge négative, par suite de déséquilibre électrique. Il suffit alors d'une très faible quantité de cation trivalent pour former un ferrocyanure insoluble et avoir un nouvel équilibre électrique.

#### IV - 2 - 4 - Phénomènes de floculation

Nous avons obtenu à l'aide du Photo - Gonio - diffusomètre, un certain nombre de diagrammes correspondant à l'intensité lumineuse diffusée par des particules colloïdales suivant un angle  $\theta$  .

Dans certains cas, la floculation était parfaite et après un court laps de temps la décantation était complète. Le surnageant alors limpide, semblait brusquement produire des particules et l'on observait à nouveau une floculation et une décantation. Le temps de cette deuxième floculation variait avec le type de solution colloïdale et les adjuvants employés pour la flocculer.

Ce phénomène n'est pas dû à une remise en suspension des particules par courant de convection. En effet, la cellule de mesure est parfaitement thermostatée.

Nous avons cherché à savoir si ce phénomène de deuxième floculation était reproductible et s'il était en relation directe avec une décantation rapide et efficace.

#### Reproductibilité

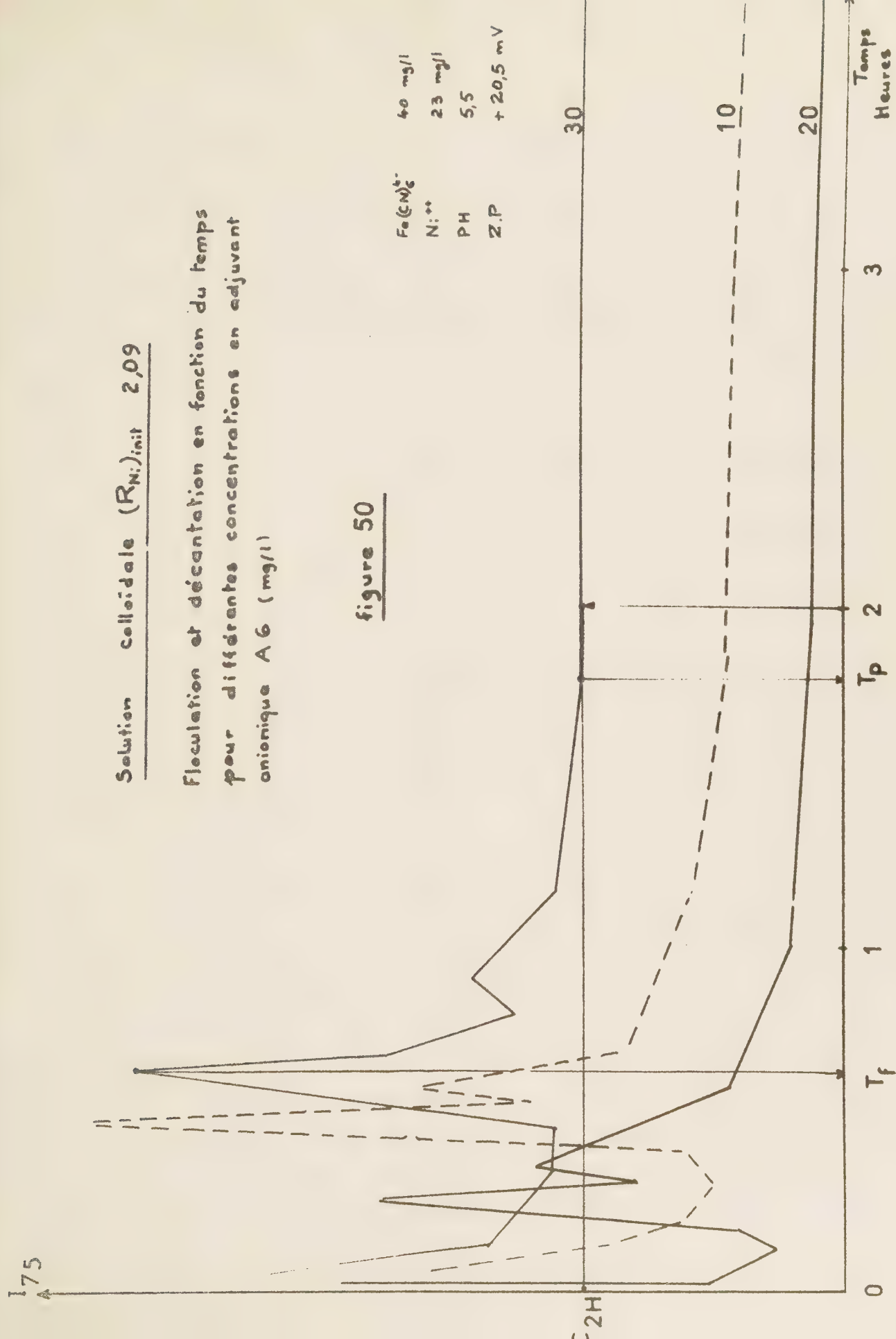
Nous avons étudié plus particulièrement la floculation de la solution 40 - 23, c'est à dire 40 mg/l de ferrocyanure et



Solution colloïdale ( $R_{Ni}$ )<sub>init</sub> 2,09

Floculation et décantation en fonction du temps  
pour différentes concentrations en adjuvant  
onionique A6 (mg/l)

figure 50





23 mg/l de nickel ou  $(R_{Ni})_{init} = 2,09$ . Cette courbe  $I_{75^\circ} = f(T)$ , intensité lumineuse diffusée à  $75^\circ$  en fonction du temps, semble présenter des caractéristiques moyennes reproductibles.

A cette solution à PH 5,6 et ZP = + 20,5 mV, nous avons ajouté 20 mg/l d'adjuvant anionique A 6. Sur une série de courbes nous avons essayé de déterminer des constantes, schématisés sur la figure 50.

- $T_f$  : temps de deuxième floculation
- $T_p$  : temps nécessaire pour arriver au palier de concentration finale (particules non floculées)
- $C_{24}$  : concentration de ces particules en suspension au bout de 2 heures.

Ces valeurs sont résumées dans le tableau 51. Deux données  $C_{2H}$  et  $T_p$  ont tendance à être reproductibles. Le temps de deuxième floculation est beaucoup plus variable. Cette valeur doit être très sensible à la variation de la hauteur du ménisque de la solution dans la cellule par rapport au faisceau lumineux incident. Cette hauteur devrait sans doute être mesurée à l'aide d'un cathétomètre.

Sur cette solution colloïdale positive, nous avons observé l'action d'un adjuvant neutre N5 et cationique C17. Le premier donnerait d'assez bons résultats. Les variations croissantes de  $C_{2H}$  et  $T_p$  confirment clairement le mécanisme de floculation dû à ces adjuvants, c'est à dire une faible influence de leur charge par rapport à celle de leur masse moléculaire élevée.

L'appareil permet en outre de chiffrer et de déterminer la floculation optimum pour différentes concentrations en adjuvant A 6 (figure 50). Dans ce cas, nous avons une efficacité croissante en ajoutant respectivement 30, 10 et 20 mg/l de A 6.



|                                                                               |                                     |                |                |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|
| 40mg/l Ferro <sup>4-</sup><br>23 mg/l Ni <sup>++</sup><br>ZP + 20 mV<br>S = 5 | C <sub>2H</sub>                     | T <sub>f</sub> | T <sub>p</sub> |
|                                                                               | Concentration en<br>UC <sub>T</sub> | Heures         | Heures         |
| 20 A 6<br>mg/l                                                                | 3                                   | 0,47           | 1,34           |
|                                                                               | 4                                   | 0,44           | 1,27           |
|                                                                               | 3,9                                 | 0,38           | 1,33           |
|                                                                               | 3                                   | 0,21           | 1,28           |
|                                                                               | 4                                   | 0,20           | 1,25           |
|                                                                               | 4                                   | 0,57           | 1,51           |
|                                                                               | (1)                                 | 0,25           | 1,33           |
|                                                                               | 5                                   |                | 1,38           |
| 20 mg/l N5                                                                    | 5,1                                 | 0,33           | 1,52           |
| 20 mg/l C17                                                                   | 60                                  | 0,40-0,120     | 2,20           |

1 UC<sub>T</sub> = 0,004 mg/l

FIGURE 51



Le temps de deuxième floculation est d'autant plus court que la décantation est meilleure.

Il semble que l'on peut extrapoler ces résultats en disant qu'une floculation idéale a lieu lorsque le phénomène de deuxième floculation n'existe pas, c'est à dire qu'il se confond avec la première. Cette hypothèse correspondrait à la réalité car une solution dont le rapport est sensiblement égal à 1,40 ne possède pas de deuxième floculation.

Nous avons observé une très forte influence du temps et de la vitesse d'agitation des réactifs dans la solution à flocculer.

En maintenant constant ces derniers paramètres, le photo - gonio - diffusomètre, en dehors de son utilisation classique pour déterminer de très faibles concentrations de suspensions colloïdales, permet donc de chiffrer qualitativement et quantitativement une floculation.

Avec cet appareil on pourrait envisager une étude systématique de la floculation et de son mécanisme avec tous les phénomènes de floculations secondaires. Une grande quantité de paramètres seraient à prendre en considération : température, PH, temps et vitesse d'agitation, concentration relative des réactifs et finalement grosseur des particules.

Nous avons pu mettre en évidence un phénomène de deuxième floculation qui peut se produire au bout d'un temps plus ou moins long (0,25 à 3 heures). Sans doute un excès de réactif réagit (par adsorption) avec un temps de retard sur certaines particules déjà flocculées. Cette adsorption crée de nouvelles charges électriques et ces particules sont remises en suspension. Les ions de signe opposé, en quantité plus importante que cet excès de réactif, détruisent ces charges et les nouvelles particules flocculent à nouveau. Nous avons déjà expliqué le phénomène de floculation secondaire.



Pour une agitation suffisante et une quantité de réactif adéquate, la première et la seconde floculation sont confondues. La valeur limite de décantation est atteinte très rapidement.

Lorsque la quantité de réactif diffère plus ou moins dans un sens ou dans l'autre de celle qui vient d'être définie, la deuxième floculation se produit plus ou moins vite. Son intensité est d'environ 10 fois la quantité limite de décantation.



## V - C O N C L U S I O N

=====

La réaction ferrocyanure de potassium - sulfate de nickel peut avoir lieu quelque soit l'ordre d'addition des réactifs et leur concentration à condition que le PH d'origine soit compris entre 4 et 9. Les produits de la réaction sont insolubles, non stoechiométriques, de structure cubique à paramètre invariable, dans nos conditions opératoires. Leur nature dépend seulement de la concentration relative des réactifs exprimée par :

$$R = \frac{[Ni^{++}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

Pour une concentration en ions nickel constante, le mécanisme de réaction, en fonction du rapport initial R serait donc le suivant :

Les ions ferrocyanure, en quantité croissante réagirai-ent :

pour  $R > 2,2$  : uniquement avec les ions  $Ni^{++}$ . Le précipité formé adsorbe alors des ions  $Ni^{++}$ .

$1,8 < R < 2,2$  : avec les ions  $Ni^{++}$  et une partie du nickel adsorbé

$1,4 < R < 1,8$  : avec les dernières charges de nickel (nickel en partie lié à d'autres ions ferrocyanure, et nickel adsorbé).

Il se forme alors un précipité de rapport R constant



et voisin de 1,40. Sa structure cubique contient d'importants défauts lacunaires. Les particules ont une faible charge positive par suite d'adsorption d'ions  $\text{Ni}^{++}$  et forment en solution aqueuse une suspension colloïdale instable.

$R = 1,40$  : Le précipité est parfaitement insoluble, la solution ne contient aucun excès de réactifs. Le potentiel zéta des particules est nul et il n'y a donc plus de solution colloïdale.

La formule de ce composé n'est pas stoechiométrique.

$1,05 < R < 1,40$  : La réaction est quantitative : les variations du rapport  $R$  du précipité suivent parfaitement celles du rapport des réactifs initiaux. La solution ne contient aucun excès de réactif. Le ferrocyanure de potassium ajouté est " adsorbé " par le ferrocyanure de nickel en formant une solution solide d'insertion cubique de paramètre  $a = 10,15 \text{ \AA}$ .

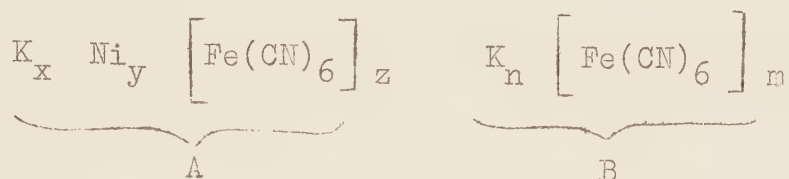
Pour  $R = 1,05$ , les lacunes intersticielles sont comblées. Parallèlement, une partie des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  est adsorbée progressivement en surface par les particules jusqu'à la formation d'une monocouche conférant ainsi aux particules une charge négative maximum et constante pour un rapport voisin de 1. Ces solutions sont fortement colloïdales, et leur stabilité est due à l'adsorption de l'ion tétravalent  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

$R < 1,05$  : Le ferrocyanure ajouté ne réagit plus et passe en solution. Le précipité formé garde une composition constante voisine de 1, toujours avec la même structure et le même paramètre. Les particules ont une charge négative constante et voisine de - 35 mV.

L'analyse des précipités lavés nous montre qu'ils sont formés d'une partie (A) dont la structure cubique invariable



contient les ions  $K^+$  échangeables et les ions  $Ni^{++}$  et d'une partie (B) identifiée au ferrocyanure de potassium, insérée dans les lacunes intersticielles de A. Nous proposons pour ces précipités la formule générale suivante :



dont les coefficients ont été donnés dans un tableau.

Les solutions colloïdales engendrées sont alors de trois types :

- Les solutions à particules fortement négatives ( $R < 1,40$ ) préparées directement à partir des réactifs, dont le maximum de stabilité se situe pour un rapport compris entre 1,0 et 1,15. Ces particules pour une concentration en ferrocyanure d'environ 0,2 mM ont un diamètre compris entre 0,45 et 0,8  $\mu$  et un potentiel zéta d'environ - 35 mV. Il suffit de 3 à 4 mg/l d'aluminium pour flocculer une telle solution avec un potentiel zéta nul. La floculation correspond à une réaction chimique vraie par formation de composé insoluble.

- Les solutions colloïdales préparées à partir d'un composé  $R = 1,50$ , positif lorsqu'il est en équilibre dans la solution mère, devient négatif en milieu très peu conducteur par perte d'ions  $K^+$ . La floculation par des cations est surtout le fait de la compression de la couche double par augmentation de la force ionique du milieu. Seuls le césium et l'aluminium permettent d'obtenir le point isoélectrique des particules.

- Les solutions colloïdales positives ( $R \neq 2$ ) peuvent être flocculées par un adjuvant du type polymère organique anionique.



Le mécanisme de cette floculation est dû principalement à l'importante masse moléculaire de cette substance ( $M \approx 2$  à 3 millions). Il n'est valable que pour les particules de faible charge, inférieure à 20 mV.

Ces solutions colloïdales présentent un phénomène de seconde floculation qui pourra être éliminé si l'on se ramène par addition de réactifs au composé parfaitement insoluble, c'est à dire pour  $R \approx 1,40$ .



## B I B L I O G R A P H I E

=====

### Ouvrages consultés :

- [1] Colloid Science  
H. R. KRUYT (1952)  
I Irreversible Systems Hydrophobic Colloids  
II Reversible Systems Hydrophilic Colloids
  
- [2] Colloid Chemistry (1966)  
A. SHELUDKO (Elsevier)
  
- [3] A Short Textbook of Colloid Chemistry  
B. JIRGENSONS, M. E STRAUMANIS (Pergamon Press)
  
- [4] Colloïdes et Gels  
J. DUCLAUX (1953)
  
- [5] Colloid Stability in Aqueous and non aqueous media.  
The Faraday Society (London) 1966
  
- [6] Sur la stabilité des solutions colloïdales en présence  
d'électrolytes.  
Ginette Watelle - Marion (1960)
  
- [7] Coagulation and Flocculation  
A general discussion of the Faraday Society (1954)
  
- [8] Introduction to colloid and Surface Chemistry  
D. J. SHAW (1966)



- [9] Control of colloid Stability Through Zeta Potentiel  
Thomas M. RIDDICK (1968)
- [10] Theory of the Stability  
VERWEY et OVERBEEK (Elsevier) 1948
- [11] FAUCHERRE Bull. Soc. Chim. (1953) 5,20 1117
- [12] I. V. TANANAEV et MI LEVINA  
"Revue de chimie Analytique, U.R.S.S) Vol III n° 1,  
1948, p. 31 - 40
- [13] V. I. SAMAEV Radiokhimiya 1968, X (2), 261 - 265
- [14] Bull. Soc. Chim. 1953 - 1145
- [15] D. BASSET BROWN and D. F. SHRIVER  
Inorg. Chemistry Vol 8 n° 1 p. 37 (1969)
- [16] H. B. WEISSER, W.O MILLIGAN and J. B BATES  
J. Phys. Chem. 46, 99 (1942)
- [17] K. CHANDRA, D Raj and S P PURI  
J. Chem. Phys. 46 1466 (1967)
- [18] R. RIGAMONTI Gazz Chim. Ital 68 803 (1938)  
67 137 (1937)
- [19] W. E. PROUT, ER RUSSEL and H.J. GROH  
J. Inorg. Chem. (1965) 27 (473 - 479)
- [20] L.H. BAETSLE, D. HUYS and D. VAN DEYCK  
J. Inorg. Nucl. Chem. 1966 Vol 28 (2385 - 2394)

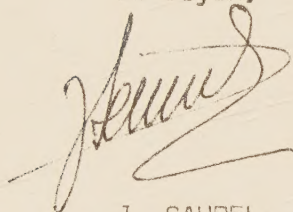


VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Fd, le 24 Septembre 1969

Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'J. Saurel', with a stylized, flowing script.

J. SAUREL

Imprimerie Faculté des Sciences  
de CLERMONT-FERRAND

Dépôt légal 3ème trimestre 1969.





